

**DYNAMISCHES STREULICHTVERHALTEN FLUIDER MISCHSYSTEME
BEI HOHEN STATISCHEN DRÜCKEN UND DRUCKRELAXATIONEN:
HOCHDRUCKKORRELATIONSSPEKTROSKOPIE UND
KINETISCHE MESSUNGEN AN KOMPLEXREAKTIONEN UND
ENTMISCHUNGSVORGÄNGEN BIS 600 BAR**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
JÜRGEN QUEDNAU
aus Remscheid

Bochum, März 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543113_0057

**DYNAMISCHES STREULICHTVERHALTEN FLUIDER MISCHSYSTEME
BEI HOHEN STATISCHEN DRÜCKEN UND DRUCKRELAXATIONEN:
HOCHDRUCKKORRELATIONSSPEKTROSKOPIE UND
KINETISCHE MESSUNGEN AN KOMPLEXREAKTIONEN UND
ENTMISCHUNGSVORGÄNGEN BIS 600 BAR**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

JÜRGEN QUEDNAU
aus Remscheid

Bochum, März 1988

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung

1

Verzeichnis der verwendeten Symbole

10

1. Apokalyptische Auffassung

11

1.1 Darstellung der Aufgebotsstellung

1

1.2 Stellung des Aufgebots im Apokalyptischen

4

1.3 Darstellung und Bedeutung des Apokalyptischen Symbols

6

1.4 Aufbau der apokalyptischen Symbole und Aufgebotsstellung

14

1.5 Aufgebotsstellung und Aufgebotsstellung

18

1.6 Darstellung der Aufgebotsstellung

20

1.7 Stellung der Aufgebotsstellung

24

1.8 Stellung der Aufgebotsstellung

26

1.9 Darstellung der Aufgebotsstellung

30

Meinen Eltern gewidmet

2. Darstellung der Aufgebotsstellung

32

2.1 Darstellung der Aufgebotsstellung

32

2.2 Darstellung

34

2.3 Darstellung der Aufgebotsstellung

36

2.4 Darstellung der Aufgebotsstellung

38

2.5 Darstellung der Aufgebotsstellung

40

2.6 Darstellung der Aufgebotsstellung

42

2.7 Darstellung der Aufgebotsstellung

44

2.8 Darstellung der Aufgebotsstellung

46

2.9 Darstellung der Aufgebotsstellung

48

2.10 Darstellung der Aufgebotsstellung

50

2.11 Darstellung

52

2.12 Darstellung

54

2.13 Darstellung

56

Zusammenfassung	I
Verzeichnis der verwendeten Symbole	III
1. Apparativer Aufbau.....	1
1.1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.2 Prinzip des Differenzdrucksprungs.....	4
1.3 Konstruktion und Auslegung der Hochdruckstreulichtzelle.	6
1.4 Aufbau der optischen Bank und Meßwertaufnahme.....	17
1.5 Temperaturregelung und -messung.....	23
1.6 Druckerzeugung und -bestimmung.....	26
1.7 Gang einer Messung.....	29
1.8 Diskussion der Sprungcharakteristik.....	32
1.9 Abschließende Betrachtungen.....	41
2. Streulichtmessungen bei statischem Druck:	
Korrelationsspektroskopie.....	43
2.1 Einleitung.....	43
2.2 Allgemeine Streutheorie.....	44
2.3 Streulichtspektren in Kontinua.....	47
2.4 Autokorrelationsfunktion.....	50
2.5 Streulichtmessungen im kritischen Bereich.....	54
2.6 Versuchsaufbau.....	56
2.7 Signalanalysator.....	59
2.8 Auswertung der Korrelationskurven.....	61
2.9 Meßsystem 3-Methylpyridin/Wasser/Elektrolyt.....	69
2.10 Meßergebnisse.....	71
2.11 Fehlerbetrachtung.....	79
2.12 Diskussion.....	86
2.13 Ausblick.....	91

3. Drucksprunguntersuchungen mit Durchlichtdetektion:	
Relaxationsmessungen an einem Metall/Farbstoff-System.....	93
3.1 Einleitung.....	93
3.2 Grundlagen.....	93
3.3 Meßergebnisse beim System Nickel/Murexid.....	98
4. Drucksprunguntersuchungen mit Streulichtdetektion:	
Messungen zur Kinetik von flüssig/flüssig-Entmischungen....	105
4.1 Einleitung und Problemstellung.....	105
4.2 Grundlagen der Phasentrennung in flüssigen Mischsystemen	106
4.3 Streulichttheorie nach Mie.....	111
4.4 Ausführung der Messungen.....	115
4.5 Meßsystem 2-Butanol/Wasser/Elektrolyt.....	117
4.6 Auswertung der Meßkurven.....	118
4.7 Meßergebnisse und Diskussion.....	120
Literaturverzeichnis.....	125
Anhang A: Alternative Fensterkonstruktion.....	140
Anhang B: Vollständige spektrale Dichtefunktion.....	142
Anhang C1: Listing des Steuerprogramms "Korri".....	144
Anhang C2: Listing des Auswertungsprogramms "iauswert".....	147
Anhang C3: Druckerprotokoll eines Iterationslaufs.....	155

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine optische Hochdruckzelle mit magnetischer Rührung entwickelt und aufgebaut, die im Absolutdruckbereich bis 2,5 kbar und bei Temperaturen von 0 bis 200 °C sowohl für Transmissions- und Streulichtmessungen an fluiden Systemen bei statischem Druck wie auch für Drucksprunguntersuchungen innerhalb des gesamten absoluten Druckbereichs einsetzbar ist. Zur Anwendung kam hierbei das Berstmembranprinzip, das Drucksprünge mit einer Amplitude von 150 bar sowohl zu höheren wie auch zu niedrigeren Drücken zuließ. Die Apparatekonstante für einen optimalen Drucksprung beträgt ca. 100 Mikrosekunden. Die Auslegung der Hochdruckstreulichtzelle sowie deren Aufbau in einer optischen und elektronischen Meßanordnung wird in Kapitel 1 ausführlich beschrieben. Die Maßnahmen, die zum Erreichen einer optimalen Drucksprungcharakteristik ergriffen wurden, sind dort ebenfalls erläutert. Ein Vergleich mit den Sprungzellen anderer Autoren wird gegeben.

In Kapitel 2 werden dynamische Streulichtmessungen bei statischem Druck beschrieben. Diese korrelations-spektroskopischen Untersuchungen wurden nach der Homodyn-methode ausgeführt und erlaubten unter Verwendung eines modernen Signalanalysators und eines Tischrechners die Bestimmung wechselseitiger Diffusionskoeffizienten im System 3-Methylpyridin/Wasser (+ geringe Mengen Elektrolyt). Die Änderung der Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an einen kritischen Entmischungspunkt wurde nach einer Beziehung von Kawasaki ausgewertet /50/, um den kritischen Exponenten für die Divergenz dieser Transportgröße zu erhalten. Bei einer Messung für $p = 300$ bar wurde der Exponent $\nu = 0,52$ gefunden; aus der Theorie ergibt sich $\nu = 0,63$. In weiteren Messungen bei konstanter Temperatur zwischen beiden hyperkritischen Punkten des Systems diente als Abstandsparemeter für die Entfernung vom kritischen Punkt nicht die reduzierte Temperaturdifferenz, sondern die reduzierte Druckdifferenz; bei diesen Untersuchungen wurden Werte für den kritischen Exponenten von $\nu = 0,28$ und $\nu = 0,38$ erhalten.

Drucksprunguntersuchungen mit Durchlichtdetektion werden in Kapitel 3 beschrieben. Es handelt sich um Relaxationsmessungen am System Nickel/Mu-

rexiid, das eine 1:1-Komplexbildung aufweist. In diesem System wurde die Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom Druck bei konstanter Temperatur studiert. Bis zu einem Maximaldruck von 400 bar ergab sich eine lineare Abnahme der Relaxationszeiten mit steigendem Sprungenddruck.

In Kapitel 4 sind Drucksprunguntersuchungen mit Streulichtdetektion wiedergegeben. Es handelt sich hier um Messungen zur Kinetik von flüssig/-flüssig-Entmischungen. Die nach einem Sprung in ein Entmischungsgebiet aufgezeichneten Streulicht-Zeitverläufe in Abhängigkeit von der Einsprungtiefe wurden anhand der Mie-Theorie ausgewertet. Es zeigte sich, daß die Zeit bis zum Erreichen eines definierten Entmischungsstadiums stark von der Eindringtiefe in das Entmischungsgebiet abhängt. In den kinetischen Kurven (d.h. den Auftragungen von Entmischungszeiten gegen die Übersättigung) anderer Autoren /16,85/ wurden bei Normaldrucksprungexperimenten relativ scharfe Übergänge zwischen zwei Entmischungskinetiken beobachtet; bei den vorliegenden Untersuchungen mit erhöhtem Sprungenddruck konnte dieser experimentelle Befund jedoch nicht bestätigt werden.

Bei allen Messungen werden die zum Teil erheblichen experimentellen Schwierigkeiten erläutert und die systematischen und statistischen Fehler diskutiert.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Lateinische Buchstaben

a	Konstante
	Temperaturleitfähigkeit
A	Konstante
A(t)	zeitlich fluktuierende Größe
b	Konstante
B	Konstante
B(t)	zeitlich fluktuierende Größe
c	Konzentration
c _{MeL}	Konzentration des Metall/Ligand-Komplexes
c ₀	Schallgeschwindigkeit
c _p	isobare spezifische Wärmekapazität
c _v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
C	Konstante
d	optische Weglänge
D	Dämpfungskonstante
D ₀	Konstante
D ₁₂	binärer Diffusionskoeffizient
E	Extinktion
$\vec{E}(t)$	elektrischer Feldstärkevektor
$\vec{E}_0$	elektrisches Feld des Referenzlichts (eingestrahktes Licht)
$\vec{E}_s$	elektrisches Feld des Streulichts
G ^s (τ)	Korrelationsfunktion
G _{m2} [*]	molare Gibbsenergie der reinen Komponente 2
ΔH_r^0	Standard-Reaktionsenthalpie
$\vec{H}(t)$	magnetischer Feldstärkevektor
I	Lichtintensität
I ₀	Intensität des Referenzlichts (eingestrahktes Licht)
I _s	Intensität des Streulichts
j	Laufzahl
k	Geschwindigkeitskonstante
	frequenzabhängige Konstante



k	Boltzmannkonstante
$\vec{k}_B$	Wellenvektor des Laserlichts
$\vec{k}_0$	Wellenvektor des Streulichts
k^s	Thermodiffusionsfaktor
k_T	Gleichgewichtskonstante
m	Masse
n	Brechungsindex
p	Druck
p^c	kritischer Entmischungsdruck
$\vec{q}$	Streuvektor
r	Radius
	Teilchenradius
$\vec{r}$	Ortsvektor
R	Abstand vom Streuzentrum
	Gaskonstante
$\vec{R}$	Ortsvektor des Beobachtungspunkts
s	Varianz
S	Entropie
$S(\vec{q}, \omega)$	spektrale Dichte
t	Zeit
T	Temperatur
	Integrationszeit
T	mittlere Temperatur
T^0	kritische Entmischungstemperatur
T^c	Spannung
U	Thermospannung
V	Volumen
	Streuvolumen
ΔV^0	Standard-Reaktionsvolumen
w	Massenbruch
x	Molenbruch
	kritischer Exponent
	$\approx 1/q$
	Auslenkung aus dem Gleichgewicht
x_0	Anfangsauslenkung aus dem Gleichgewicht
y	Konstante

Griechische Buchstaben

α	Polarisierbarkeit radienabhängiger Parameter thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_A	Polarisierbarkeit des Moleküls A
γ	Verhältnis der Wärmekapazitäten
Γ	Halbwertsbreite Amplitudenfaktor
δ	Abweichung vom Mittelwert
ϵ	relative Dielektrizitätszahl reduzierte Temperaturdifferenz
ϵ_0	mittlere Dielektrizitätszahl
ϵ_i	Extinktionskoeffizient der Spezies i
η	Viskosität
η_S	Scherviskosität
η_V	Volumenviskosität
θ	Streuwinkel
κ_T	isotherme Kompressibilität
λ	Wellenlänge
λ_0	Wellenlänge im Vakuum
μ	chemisches Potential magnetische Suszeptibilität Ionenstärke
ν	kritischer Exponent
ξ	Korrelationslänge
ξ_0	Konstante
Π	skalare Wellenfunktion
ρ	Dichte
ρ_0	mittlere Dichte
σ	Standardabweichung
$\sigma_{0.2}$	Zugfestigkeit
τ	Zählzeit (sample time) Relaxationszeit
τ_c	Korrelationszeit
τ_B	Zeitkonstante für Brillouinstreuung
τ_T	Zeitkonstante für Wärmeleitung

ω	Kreisfrequenz
ω_e	Eigenfrequenz

Indices

app	apparativ
aq	solvatisiert
b	backward
c	kritisch
e	Endzustand
E	Entmischung
f	forward
g	gasförmig
ges	gesamt
h	horizontal polarisiert
i	inner-sphere
konn	Konnodale
l	flüssig
L	Ligand
m	molar
max	maximal
1/2max	halbmaximal
Me	Metall
Mu	Murexid
Ni	Nickel
o	Ausgangszustand
	outer-sphere
	oben
s	Streu-
u	unten
v	vertikal polarisiert
*	Reinstoff
'	Phase '

Sonderzeichen

$*$	konjugiert komplexe Größe
$\langle \dots \rangle$	zeitlicher Mittelwert
$ \dots $	Absolutbetrag
δ	Variation (Differenz)
Δ	Differenz
∇	Laplace Operator
$\sum_i \dots$	Summe über alle i
$\partial \dots$	partielle Ableitung
ϑ	Polarkoordinate $(r, \vartheta, \vartheta)$

1. Apparativer Aufbau

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Daten und Zustandsfunktionen von reinen Substanzen und Gemischen im thermodynamischen Gleichgewicht sind in der Regel gut bekannt. Wie jedoch gelangt ein System bei der Änderung eines äußeren Feldes (Temperatur, Druck, Feldstärke, Konzentration) von seinem alten Gleichgewichtszustand nach einer Störung zu einem neuen Gleichgewichtszustand ?

Die Beantwortung dieser wissenschaftlich sehr interessanten Fragestellung war bis vor wenigen Jahrzehnten insbesondere bei Meßsystemen mit hohen "Reaktionsgeschwindigkeiten" recht schwierig. Die Pionierarbeit auf diesem Forschungsgebiet wurde von Eigen und DeMaeyer /1/ geleistet, die die sogenannten Relaxationsmethoden entwickelten. Hierbei wird bei einer nicht zu großen Störung eines äußeren Parameters das Zulaufen eines Systems auf das neue Gleichgewicht durch Messungen der spektralen Absorbanz oder durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Es gelang Eigen et al., den Verlauf von Reaktionen bis in den Mikrosekundenbereich hinein zu beobachten.

Die von ihnen entwickelten verschiedenen Methoden sind im Verlauf der letzten Jahre weiter perfektioniert worden, insbesondere auch im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeit bei Messungen unter hohem Druck. Aus der Vielfalt der apparativen Aufbauten seien hier nur wenige kurz erwähnt.

So können durch Kabel-T-Sprung /2/ Versuche bei Drücken bis 2 kbar mit einer Relaxationszeit von mehr als 100 Nanosekunden mit spektralphotometrischer Detektion durchgeführt werden. In diesem Bereich sind besonders die Untersuchungen zur Selbstassoziation kationischer Farbstoffe von Ohling /3/ zu erwähnen.

Die sogenannte stopped-flow Methode erlaubte Messungen /4/ bei bis zu 1,2 kbar absolutem Druck mittels optischer Detektion für Reaktionen mit Halbwertszeiten von mehr als 20 Millisekunden.

Auch durch extrem schnelles Mischen /5/ (allerdings noch nicht unter hohem Druck) können Reaktionen mit Relaxationszeiten von mehr als 10 Mikrosekunden heute gut verfolgt werden.

Eine besonders schnelle, jedoch apparativ sehr aufwendige Methode im Bereich der Druckrelaxationen ist die des Stoßrohrverfahrens von Jost /6/ mit einer Zeitauflösung im Mikrosekundenbereich (Haltezeit ca. 2 Millisekunden), bei der die Einwirkung des sich "schlagartig" um einige hundert

bar ändernden Drucks auf das Meßsystem spektralphotometrisch verfolgt wird. Eine ähnliche Konstruktion mit Leitfähigkeitsdetektion wird von Hoffmann et al. /7/ beschrieben.

Obwohl in ihrer Zeitauflösung durch die Geschwindigkeit der Schallfortpflanzung begrenzt, bieten die Drucksprungverfahren im Rahmen der Relaxationsmethoden einige Vorteile. Im Gegensatz zu Mischungsmethoden wie z.B. stopped flow können hier mit einem einzigen Probenansatz viele aufeinander folgende Messungen durchgeführt werden. Auch bedarf es nicht des Zusatzes einer zusätzlichen Komponente, wie z.B. des Leitsalzes bei den T-Sprung Verfahren. Weiterhin ist die Methode in Bezug auf die Probensubstanz nicht zerstörend, wohingegen beim T-Sprung eine Zersetzung der Meßlösung durch die Hochspannungsentladung zu beobachten ist.

In den letzten Jahren sind einige Relaxationsapparaturen, in denen der Druck als äußeres Feld sprunghaft geändert wird, bekannt geworden /8-24/. Nur wenige dieser Apparaturen können im erhöhten Druckbereich, und damit z.B. zum Differenzdrucksprung, verwendet werden /18-24/.

Es werden mehrere Methoden zur Druckrelaxation verwandt. Die einfachste und älteste Methode ist die des schnellen Öffnens eines Ventils, wobei ein unter einem bestimmten Druck stehendes System auf den Umgebungsdruck expandiert wird. Auf diese Art sind auch Differenzdrucksprünge möglich, indem man einen Druckausgleich zwischen zwei unter verschiedenem statischen Druck stehenden Meßkammern zuläßt. So hervorgerufene Drucksprünge auf einen erniedrigten wie auch auf einen erhöhten Druck sind jedoch relativ langsam. Der nach dem Ventilöffnen einsetzende Druckausgleich durch das Überströmen des Druckmediums erfordert wenigstens einige Millisekunden.

Bei einer etwas schnelleren Methode, die jedoch auch einen erhöhten mechanischen Aufwand erfordert, wird mittels eines Kolbens ein abgeschlossenes Volumen komprimiert bzw. entspannt. Heremans et al. /23/ stellten 1980 eine Meßzelle vor, in der mehrere aufeinander folgende Druckerniedrigungen mit einer Amplitude von 60-100 bar durch das sukzessive Herausdrücken eines Stahlkolbens aus einem Druckbehälter zur Druckrelaxation genutzt werden. Die für den Drucksprung benötigte Zeit beträgt hierbei ca. 500 Mikrosekunden. Da jedoch bei jedem Sprung ein Druckkolben von relativ hoher Masse mechanisch bewegt werden muß, verbleiben in ihrem Meßsystem (Druck-)Vibrationen, die bis zu einigen Millisekunden andauern

können. Es kann in einem Absolutdruckbereich bis 1,5 kbar mit nur negativen Drucksprüngen gearbeitet werden.

Ein im prinzipiellen Aufbau ähnliches Kompressions- bzw. Expansionsystem wurde bereits im Jahr 1975 von Clegg et al. /21/ vorgestellt, die anstelle der mechanischen Bewegung eines Druckkolbens die regelbare Längenänderung eines Piezokristalls ausnutzten. So wurden Drucksprünge mit einer Amplitude von $p = 3$ bar innerhalb von 100 Mikrosekunden im Absolutdruckbereich bis 150 bar möglich. Es wurden vielfach aufeinander folgende positive wie auch negative Sprünge durchgeführt, so daß trotz der sehr kleinen Sprungamplitude mit einem guten Signal-Rauschverhältnis gearbeitet werden konnte.

Ein den bisher erwähnten Methoden im Zeitbereich überlegenes Verfahren benutzt das sogenannte Berstmembranprinzip /8-9,11-14,16-17,24/. Hierbei wird ein Druckausgleich durch das Aufreißen einer Membran, die sich zwischen zwei Volumina unterschiedlichen Drucks befindet, hervorgerufen. Da die bewegte mechanische Masse sehr klein ist, sind Drucksprünge verschiedener Amplituden im Zeitbereich von 50 bis 100 Mikrosekunden möglich. Das Prinzip erlaubt die Durchführung positiver sowie negativer Sprünge auch unter erhöhtem Absolutdruck.

Eine bereits von Wenzel /16/ im Rahmen seiner Dissertation am Lehrstuhl aufgebaute Drucksprungapparatur arbeitet nach dem Berstmembranprinzip mit einer Relaxationszeit von ca. 60 Mikrosekunden. Die von ihm durchgeführten Messungen an entmischenden flüssigen Systemen beinhalteten grundsätzlich Relaxationen von 150 bar auf den Umgebungsdruck von 1 bar, wobei durch den Einbau von drei Saphirfenstern in den Probenraum der Meßzelle Transmissionsmessungen wie auch Streulichtmessungen unter einem Winkel von 90° möglich waren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine optische Hochdruckzelle zu entwickeln, um das Funktionsprinzip des Wenzel'schen Autoklaven zu Anwendungen unter hohem Druck zu erweitern. Es sollte die Möglichkeit geschaffen werden, eine optische Meßzelle im Absolutdruckbereich bis 2,5 kbar und bei Temperaturen von 0 bis 200°C sowohl für Transmissions- und Streulichtmessungen bei statischem Druck einzusetzen, wie auch gleichzeitig mit dieser Zelle Drucksprunguntersuchungen innerhalb des gesamten absoluten Druckbereichs durchführen zu können. Auch hier sollte das Berstmembranprinzip zur Anwendung kommen, um eine optimale zeitliche Auflösung

zu garantieren. Drucksprünge mit einer Amplitude von ca. 150 bar sollen sowohl zu höheren wie auch zu niedrigeren Drucken durchführbar sein.

Die Konstruktion und der Aufbau dieser Hochdruckstreulichtzelle sowie deren Einbindung in eine optische und elektronische Meßanordnung wird im folgenden beschrieben.

1.2 Prinzip des Differenzdrucksprungs

Der prinzipielle Aufbau einer Meßzelle, die für Differenzdrucksprünge nach dem Berstmembranprinzip geeignet ist, ist in Abbildung 1.1a dargestellt.

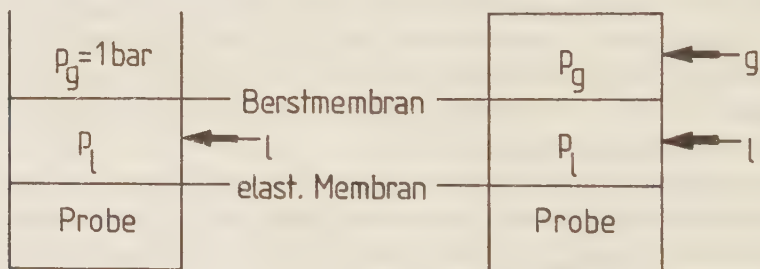


Abb. 1.1a: Prinzip des Differenzdrucksprungs

Die Meßlösung befindet sich in einem unteren Probenraum, der nach oben hin mit einer elastischen Membran (Gummielastomere Viton oder Kalrez) abgedichtet ist, die den äußeren Druck hysteresefrei übertragen kann. Oberhalb des Probenraums sind im Fall eines negativen Drucksprungs, d.h. eines Sprunges auf einen niedrigeren Druck, zwei Druckräume angeordnet, deren unterer mittels einer Flüssigkeit (meist Wasser) und deren oberer mittels eines Gases auf Druck gebracht werden können. Zwischen Flüssigkeits- und Gasraum befindet sich eine Berstmembran (Federbronze), die bei einer bestimmten Druckdifferenz zwischen den beiden Druckräumen zur Seite des niedrigeren Absolutdrucks hin aufreißt. Es ist daher zweckmäßig, grundsätzlich den Gasraum als denjenigen mit dem niedrigeren Druck zu verwenden. Da Flüssigkeiten sehr viel geringere Kompressibilitäten als

Gase aufweisen, kann in dem oberen Druckraum ein Gasdruck vorgelegt werden, der dann nach dem Aufreißen der Berstmembran dem Enddruck nach dem Sprung entspricht. Das Aufdrücken zum gewünschten Absolutdruckbereich hin muß in Flüssig- und Gasdruckraum gleichzeitig erfolgen. Auf der linken Seite von Abbildung 1.1a ist das Prinzip des Normaldrucksprungs zu erkennen, wie er von Wenzel /16/ angewandt wurde. Den oberen Gasdruckraum bildet hier die äußere Atmosphäre; der Sprung endet also immer bei 1 bar.

Will man auch positive Differenzdrucksprünge zulassen, d.h. den Sprung bei einem erhöhten Druck enden lassen, so sind einige Änderungen in der Art der Druckversorgung des Autoklaven notwendig. Dies ist in Abbildung 1.1b zu erkennen, die eine Gegenüberstellung von negativem (links) und positivem (rechts) Drucksprung zeigt.

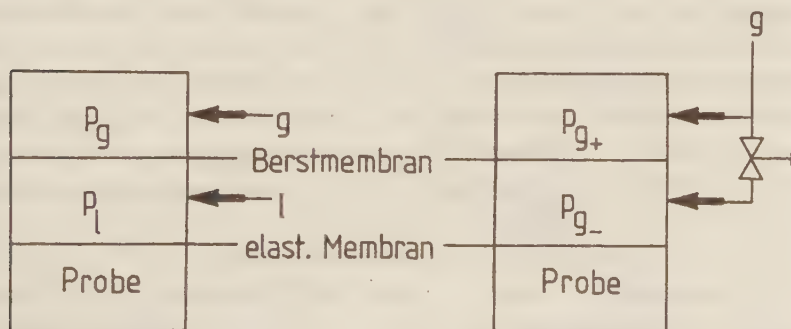


Abb. 1.1b: Gegenüberstellung von negativem und positivem Drucksprung

Im Gegensatz zum negativen Drucksprung werden im Fall des positiven Sprungs beide Druckräume, zwischen denen sich die Berstmembran befindet, gleichzeitig auf den ungefähren gewünschten Sprungenddruck, abzüglich der Amplitude des Drucksprungs, mit Gasdruck versorgt. Nach dem Schließen eines Zulaufventils (siehe Abbildung 1.1b) kann der Druck im oberen Gasdruckraum (p_{g+}) soweit gesteigert werden, bis die Berstmembran reißt. Da in beiden Druckkammern (p_{g+} und p_{g-}) ein Gas mit relativ hoher Kompressibilität benutzt wird, ist der im Druckraum p_{g+} vor dem Bersten der Membran erreichte Druck nicht notwendigerweise auch der Sprungenddruck. Dieser ergibt sich aus dem Volumenverhältnis von oberem und unterem Gasdruckraum. Es ist daher zweckmäßig, den oberen Gasdruckraum so groß wie möglich auszulegen, um ein Überspringen in der Druckanstiegscharakteri-

stik zu unterdrücken. Die Benutzung eines flüssigen Druckmediums im obersten Druckraum ist aus experimentellen Gründen unzweckmäßig.

Die nach den hier dargelegten Erfordernissen konstruierte Hochdruckmeßzelle wird im nächsten Kapitel beschrieben. Eine Diskussion der sich ergebenden Drucksprungcharakteristik findet sich in Kapitel 1.8.

1.3 Konstruktion und Auslegung der Hochdruckstreulichtzelle

Die Konstruktionsprinzipien und Berechnungsgrundlagen für den Bau von dickwandigen Hohlzylindern sind in der Literatur /25-38/ ausführlich beschrieben. Allgemeine Grundlagen, wie verschiedene Festigkeits-, Spannungs- und Dehnungshypothesen, finden sich in /25-28/, die Berechnungsansätze für dickwandige Zylinder unter Innendruck in /29-31,34/. Formeln zur Berechnung von Schrauben und Schraubverbindungen sowie von Flanschen sind in /32-33/ erläutert, verschiedene Konstruktionsvorschläge zur Auslegung von optischen Hochdruckfenstern, so wie sie bei der hier vorzustellenden Streulichtzelle zur Anwendung kommen sollen, werden in /35-38/ beschrieben. Wegen der ausreichenden Beschreibung der theoretischen sowie praktischen Grundlagen für den Aufbau eines Hochdruckbehälters in der Literatur sei im folgenden auf eine Auflistung der verwendeten Berechnungsformeln verzichtet.

Der Aufbau der optischen Hochdruckzelle für Differenzdrucksprünge ist in Abbildung 1.2 im Hauptquerschnitt zu sehen. Der Autoklav besteht aus einem Edelstahlzylinder aus Nimonic 90 mit einem äußeren Durchmesser von 125 mm und einer Höhe von 169 mm. Die Verwendung des hochlegierten, rostfreien Nickelstahls war notwendig, um die Festigkeit des Autoklavs trotz vieler Seitenbohrungen (siehe Abbildung 1.2) durch die hohe Zugfestigkeit des Materials ($\sigma_{0.2} = 81 \text{ kp/mm}^2$) auch im erhöhten Temperaturbereich sichern zu können. Weiterhin ist Nimonic 90 völlig unmagnetisch, eine notwendige Voraussetzung für die Möglichkeit, einen Rührstab innerhalb des Autoklavs von außen mittels eines Permanentmagneten antreiben zu können.

Die gezeigte Hochdruckzelle ist für Drücke bis 2,5 kbar in einem Temperaturbereich von 0°C bis 200°C ausgelegt. Der durch das Verhältnis von Außenradius zu Innenradius des Hohlzylinders festgelegte Sicherheitsfaktor

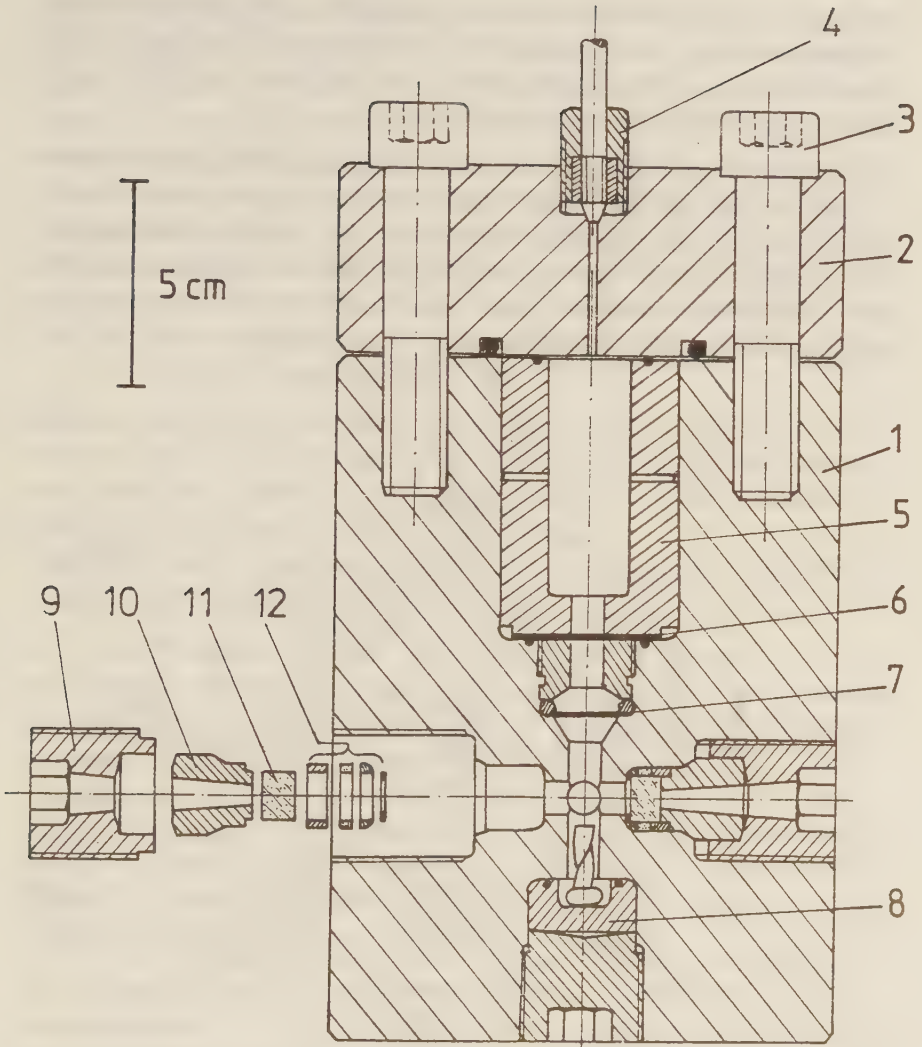


Abb. 1.2: Hauptquerschnitt durch den Differenzdrucksprungautoklaven

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1: Autoklavenhauptkörper | 7: elastische Membran |
| 2: Deckelflansch | 8: Bodenwanne mit Rührstab |
| 3: Flanschschrauben | 9: Fensterverschraubung |
| 4: Gasdruckzuleitung | 10: Dichtungszwischenstück |
| 5: Gasdruckraum mit Einsatzteil | 11: Fenstersaphir |
| 6: Berstmembran | 12: Dichtungs- und Stützringe |

beträgt an der schwächsten Stelle des Autoklaven (große Senkrechtbohrung im oberen Bereich sowie Kreuzbohrung im unteren Teil) 1,3 bei 3 kbar. Aufgrund dieses recht kleinen Faktors wird empfohlen, die Zelle nicht über einen Druck von 2,5 kbar zu belasten.

Der Autoklav wird oben durch einen 47 mm dicken Deckelflansch aus Nimonic 90 verschlossen, der mit einem O-Ring der Abmessungen 45 X 5 gedichtet wird. Dieser Deckel wird durch acht Schrauben (M 16 X 2) der Qualität K 12 gehalten, die die Last von nahezu 55 Tonnen bei einem Druck von 2,5 kbar gleichmäßig aufnehmen können. Der Deckelflansch selbst ist bei Höchstdruck mit einem Sicherheitsfaktor von 2 ausgelegt.

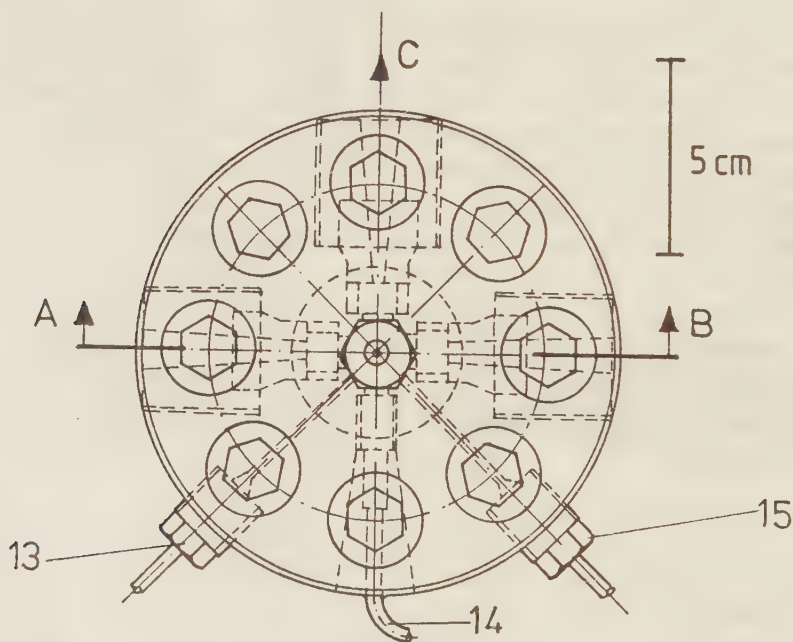


Abb. 1.3 : Deckelflansch in der Aufsicht

A: Lichteinlaßfenster
B: Durchlichtfenster
C: Streulichtfenster

13: Thermoelementzuführung
14: Bohrung für Drucksonde
15: Flüssigdruckzuleitung

Eine Draufsicht auf den Deckelflansch zeigt Abbildung 1.3. Neben der Position der acht Deckelschrauben ist die Anordnung aller Innenbohrungen im

darunterliegenden Autoklavenhauptkörper gestrichelt angedeutet. Auf der Verbindungslinie A-B (dies ist der in Abbildung 1.2 gezeigte Hauptquerschnitt) befinden sich die beiden Durchlichtfenster. Senkrecht dazu angeordnet ist eine Kreuzbohrung mit dem Streulichfenster bei C und der Halterungsbohrung für einen Druckaufnehmer an der Position 14. Auf der Höhe dieser Kreuzbohrung befindet sich die in Bezug auf die Gesamtfestigkeit wohl schwächste Stelle des Autoklaven, da der destabilisierende Effekt durch sechs aufeinandertreffende Bohrungen in einem Hohlzylinder rechnerisch kaum zu erfassen ist. Durch eine vorsichtige Abschätzung der Lage des Innenradius an dieser Stelle ergibt sich so der Höchstbelastungsdruck $p = 2,5 \text{ kbar}$ für den gesamten Autoklaven.

Weiterhin läßt sich in Abbildung 1.3 an den Positionen 13 bzw. 15 die Anordnung für eine Thermoelementbohrung bzw. die Bohrung für die Zuleitung der Flüssigdruckkammer, die sich jeweils unterhalb bzw. oberhalb der Fensterebene befinden, ansehen.

Genauen Aufschluß über die Lage der Bohrungen im Autoklavengrundkörper geben die Abbildungen 1.4 bzw. 1.5.

Ein Konstruktionsziel für die hier vorgestellte Hochdruckzelle war es, die Innengeometrie des von Wenzel /16/ vorgestellten Normaldrucksprungautoklaven soweit wie möglich zu übernehmen, da diese sich als vorteilhaft in Bezug auf die Drucksprunggeschwindigkeit und auch auf die allgemeine Handhabung der Zelle erwiesen hatte. Im Unterschied zu Wenzel sollen jedoch alle Einsatz- und Einbauteile für den Innenraum im Betriebszustand völlig druckunbeaufschlagt konstruiert sein, um spätere, möglichst weitgehende Formänderungen zuzulassen. Der nach diesen Anforderungen ausgelegte Zelleninnenraum wird im folgenden beschrieben.

Der Probenraum (siehe Abbildung 1.2) befindet sich im untersten Teil des Autoklavenkörpers. Er hat einen Durchmesser von 8 mm, eine Höhe von 47 mm und ein Volumen von ca. $4,5 \text{ cm}^3$. Die große Höhe ergibt sich zwangsläufig aus Stabilitätsbetrachtungen für die aufwendige Fensterkonstruktion, die sehr große Seitenbohrungen erfordert. So stoßen senkrecht auf den Probenraum zwei Kreuzbohrungen, ebenfalls mit einem Durchmesser von 8 mm an der Autoklaveninnenfaser. Eine dieser Bohrungen nimmt eine Kistler-Piezokristalldrucksonde auf, die zur Messung des Druckverlaufs im Meßvolumen dient. Sie wird durch ein Spezialgewinde direkt im Autoklavenkörper gehalten und durch einen O-Ring oder einen besonderen Metallring für Anwendungen bei hohen Temperaturen bzw. bei Verwendung chemisch aggressiver Meßlösungen nach außen abgedichtet.

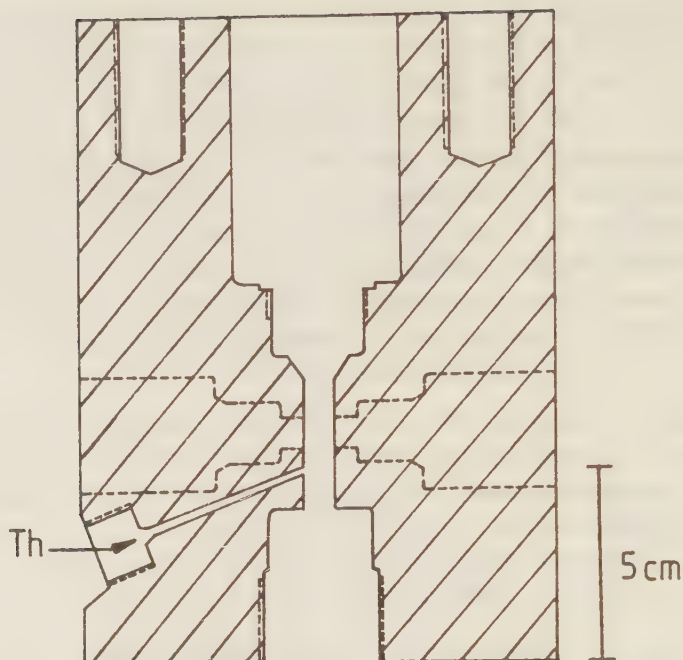


Abb. 1.4: Autoklavenquerschnitt mit Thermoelementzuleitung

Th: Thermoelementbohrung

Die anderen drei Bohrungen werden mit 8 mm starken Saphirfenstern mit einem Durchmesser von 12 mm verschlossen. Die Fensterkonstruktion orientiert sich an einem von Fournier und Besson /35,36/ vorgestellten Prinzip und ist auf der linken Seite von Abbildung 1.2 zu sehen. In eine Aufweitung der Kreuzbohrung werden verschiedene Stütz- und Dichtringe (Nr. 12) eingebracht. In die Anordnung Teflonscheibenring (0,1 mm stark), Inconellstützring, Teflondichtung (3mm stark) und Messingstützring wird der Fenstersaphir (Nr. 11) eingeschoben und über ein Zwischenstück (Nr. 10) mit einer Fensterüberwurfschraube (Nr. 9) angezogen. Die sich zusammenpressende Packung aus Dicht- und Stützringen hält den Saphir in einer festen Lage und dichtet das Fenster gleichzeitig ab. Die Fensterschraube aus Inconell (ein ebenso wie Nimonic hochlegierter Nickelstahl) mit einem Außengewinde von M 30 X 2 besitzt einen 16 mm Innensechskant, der das hier nötige hohe Anzugsmoment bis zur Dichtigkeit aufnehmen kann.

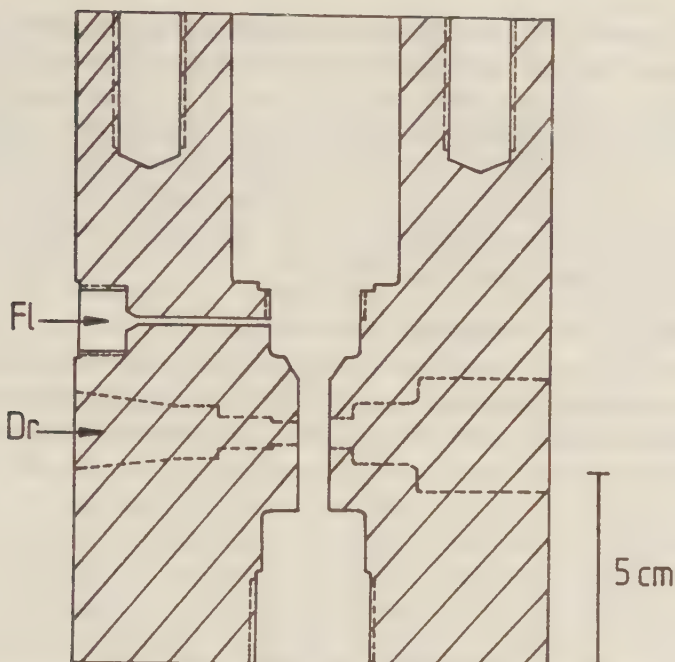


Abb. 1.5: Autoklavenquerschnitt mit Flüssigdruckzuleitung

Fl: Flüssigdruckzuleitung

Dr: Drucksondenbohrung

Beim Einbau von Hochdruckfenstern dieser Konzeption ist besonders darauf zu achten, daß sich der Saphir beim Einbringen in seine Dichtringe nicht verkantet, da dies zu Abscherungen und dem Bruch des Fensters beim Abdichten oder beim Arbeiten mit hohem Innendruck führen kann. Die Einbauprozedur wurde deshalb wie folgt festgelegt: nach dem Einlegen der Dichtringe in die Fensterbohrung des liegenden Autoklaven läßt man den Fenstersaphir in den so entstandenen Hohlraum hineingleiten und setzt das Andruckzwischenstück auf. Die danach montierte Fensterschraube wird nur mit einem sehr geringen Anzugsmoment eingeschraubt, so daß mit einer geringen anfänglichen Dichtwirkung der Packungen auf die drei Druckfenster zu rechnen ist. Hiernach wird der Autoklav mit einem Druck von wenigen hundert bar beaufschlagt, woraufhin die Saphirscheiben so weit durch die Dichtpackungen geschoben werden, daß sie ohne eine restliche Verspannung an der Vorderseite der Druckzwischenstücke an einer definierten Stelle zu einer Endposition gebracht werden. Nach dem vorsichtigen Druckablassen werden die Fensterverschraubungen mit dem notwendigen Drehmoment angezogen.

Ausschlaggebend für die Wahl des vorgestellten Fensteraufbaus war, daß mit dieser nicht zu aufwendigen Methode die Fenster möglichst tief in den Autoklaven eingebaut werden können, was bei Streulichtmessungen den Einfluß von Vielfachstreuung vermindern soll. So haben die Durchlichtfenster im vorliegenden Fall einen Abstand der Innenflächen von 22 mm und sind durch die Einbaumethode definiert und planparallel angeordnet. Der Abstand vom Autoklavenmittelpunkt, also dem späteren Streuzentrum, zum Streulichtfenster beträgt damit 11 mm.

Ein Nachteil der vorgestellten Konstruktion ist die so einmal festgelegte optische Weglänge. Der Autoklav wurde deshalb für eine alternative Fensterkonstruktion nach dem Poulter-Prinzip /37,38/ vorbereitet, die allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verwendung kam. Eine Konstruktion, ähnlich einem Aufbau, wie er am Lehrstuhl /38/ bereits mit Erfolg praktiziert wurde, erlaubt die fast stufenlose Variation der optischen Weglänge durch verschiedene Fenstereinsätze. Eine nähere Erläuterung dieser Druckfensterkonstruktion und ihres Dichtprinzips ist in Anhang A zu finden. Da bei dem Einsatz dieses Prinzips einige insgesamt destabilisierende und irreversible Veränderungen an der Autoklavenkreuzbohrung not-

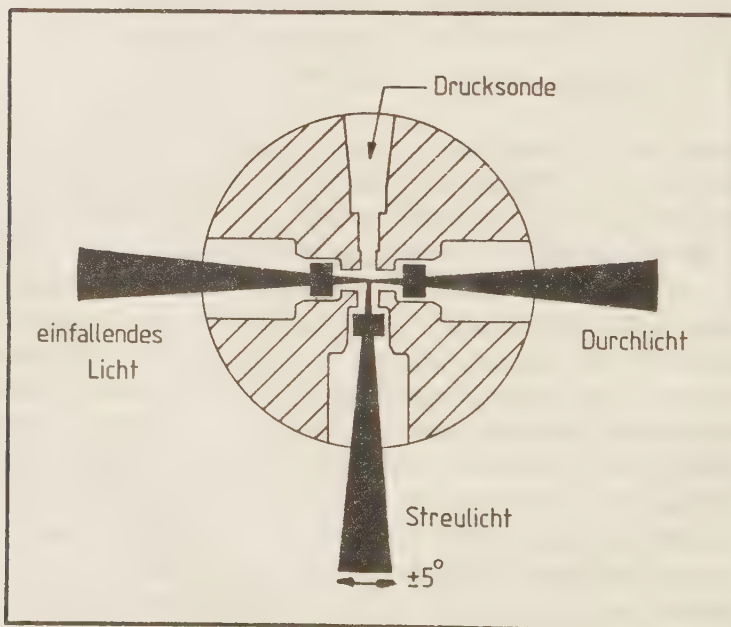


Abb. 1.6: Beobachtungsebene der Drucksprungzelle

wendig sind, soll diese Anwendung einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben.

Abbildung 1.6 zeigt in einem Schnitt durch die Beobachtungsebene die optischen Verhältnisse. Die Lage der Saphire in der Kreuzbohrung und das einfallende sowie austretende Licht sind dunkel gezeichnet.

Der Kopf der Drucksonde ragt bis fast in den Lichtweg hinein, so daß die Druckverhältnisse direkt am Ort der Lichtstreuung aufgezeichnet werden können. Weiterhin erkennt man aus Abbildung 1.6 sowie 1.3, daß sowohl das 90° -Streulicht (C) als auch das Durchlicht (A,B) durch die Auslegung der Fensterkonstruktion mit einem maximalen Öffnungswinkel von $\pm 5^\circ$ aus dem Autoklaven treten können. Die Anordnung von drei Fensterbohrungen und einer Sondenbohrung macht es möglich, gleichzeitig Streu- und Durchlicht in Funktion des Druckverlaufs zu beobachten.

Der Probenraum wird nach unten durch ein wannenförmiges Verschlußstück aus Inconell abgeschlossen, das von einer Schraube mit einem Außengewinde M 30 X 2 im Autoklavengrundkörper angepreßt wird. Auch diese Schraube ist mit einem 16 mm Innensechskant versehen. Die zwei verschiedenen Dichtungsmethoden für verschiedene Bodenwannen sind aus Abbildung 1.7 (Teil I und II) zu ersehen.

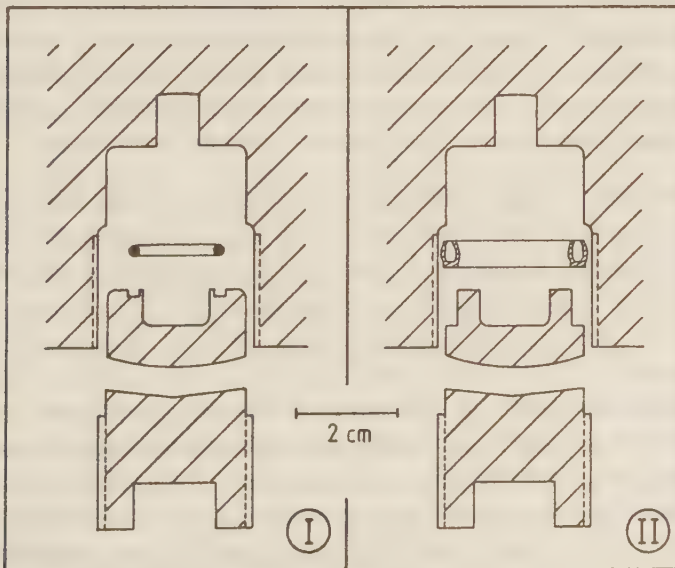


Abb. 1.7: unterschiedliche Konstruktionen und Dichtung der Bodenwanne

Die linke Seite zeigt die gewöhnlich angewandte Dichtung vermittelt eines O-Rings der Abmessungen 15,6 X 1,78, die sich bei Standardmessungen bewährte. Teil II zeigt eine Dichtung mit einem sogenannten TEC-Ring aus Teflon. Es handelt sich hier um eine nach oben geöffnete Teflonhülle, die im Innern mit einer rostfreien Stahlfeder versehen ist. Diese Feder verleiht dem Dichtring die notwendige Vorspannung, um auch im drucklosen Zustand Dichtwirkung aufzuweisen. Wegen seiner teilweisen Öffnung dehnt sich der C-förmige Ring bei Druckbeaufschlagung weiter in Richtung der zu dichtenden Wandpartien aus, was die Dichtwirkung mit steigendem Druck weiter erhöht. Nach dem Ablassen des Drucks geht das Material verschleißfrei wieder in seine Ausgangsform zurück. Wegen der hohen mechanischen Stabilität und chemischen Resistenz ist die gegenüber der O-Ring-Dichtung schwieriger zu montierende TEC-Ring-Methode besonders bei Anwendungen von sehr hohen Temperaturen und Drücken geeignet.

Das Bodenverschlußstück selbst kann einen Rührstab aufnehmen, der aus einem Cobalt/Samarium-Permanentmagneten besteht. Ein Cobalt/Samarium-Magnet wurde gewählt, um den sehr großen Arbeitsabstand von ca. 50 mm zwischen dem Rührstab und dem Antriebspermanentmagneten, der sich in der unteren Autoklavenhalterung befindet, überbrücken zu können.

Da es sich bei einer Cobalt/Samarium-Legierung um ein sehr stark korrolierendes Material handelt, mußten die Magnetwürfelchen in eine dünne Hülse aus Nimonic 90 flüssigkeitsdicht eingebaut werden. Auf dieser Hülse ist in senkrechter Richtung wiederum ein kleines Rührflügelchen angebracht, das für eine bessere axiale Rührwirkung sorgt. Der eingebrachte Rührstab ist im montierten Autoklaven in Abbildung 1.2 zu sehen.

Um die Temperatur direkt im Meßsystem bestimmen zu können, kann über eine schräg von unten in den Autoklavenkörper bis ca. 7 mm unterhalb der Fensterebene führende 2,5 mm starke Bohrung ein Stahlmantelthermoelement in den Probenraum eingeführt werden. Die genaue Lage dieser Bohrung, die in Bezug auf die anderen Axialbohrungen um 45° versetzt angeordnet ist, ist aus Abbildung 1.4 zu ersehen. Zusätzlich ist zum Höhenvergleich die Position des Durchlichtwegs im Autoklaven in die Abbildung gestrichelt mit aufgenommen. Das Stahlmantelthermoelement wird durch eine Hochdruckverschraubung am Punkt Th konisch gedichtet. Der beschriebene Weg ist der Methode der Temperaturbestimmung in einem Sackloch der Hochdruckzelle vorzuziehen, da so durch die Positionierung der temperaturempfindlichen Lötung in den Probenraum die Messung von T-Änderungen schneller und präziser durchgeführt werden kann.

Nach oben öffnet sich der Probenraum konisch und wird durch eine ca. 1 mm starke Viton- oder Kalrezrundmembran (Nr. 7 in Abbildung 1.2) mit einem Durchmesser von 23 mm verschlossen, die dazu dient, die Probe vom druckübertragenden Medium (meist Wasser als flüssiges Druckmedium oder ein Gas) zu trennen. Die konische Aufweitung ist notwendig, damit die elastische Membran der Volumenkontraktion des Meßsystems unter Druck folgen kann. Die Membran selbst ist druckfrei und wird von einem Einsatzteil mit einer 8 mm Innenbohrung, das in den Autoklaveninnenraum eingeschraubt wird, gedichtet. Ein Stahlzwischenring verhindert das Verdrillen der Membran während des Einschraubens. Die sich nach unten konisch öffnende 8 mm Bohrung dieses Einsatzteils stellt den Zwischendruckraum mit einer Höhe von 19 mm dar. Im Fall eines negativen Drucksprungs wird dieser Zwischendruckraum mit einer Flüssigkeit, beim positiven Drucksprung mit dem gleichen Gas wie der oberste Druckraum versorgt.

Oberhalb der elastischen Membran mündet am Punkt F1 der Anschluß einer Druckversorgungsbohrung in den Zwischendruckraum, wie er in Abbildung 1.5 zu sehen ist. Wiederum ist zum Vergleich die Lage der um 45° versetzten Drucksondenkreuzbohrung (Dr) zusätzlich in die Zeichnung gestrichelt mit aufgenommen.

Oberhalb des Zwischendruckraumeinsatzes erweitert sich die Autoklaveninnenbohrung stark, und zwar auf 43 mm. Auf der so entstandenen Innenfläche liegt die bei negativem bzw. positivem Drucksprung unterschiedlich gegen den unteren Druckraum abgedichtete Berstmembran von 37 mm Durchmesser (Nr. 6 in Abbildung 1.2). Sie besteht aus 0,1 mm starker Federbronze und wird von oben durch ein stempelförmiges Einsatzteil (Nr. 5) angedrückt, das wiederum vom oben abschließenden Deckelflansch (Nr. 2) angepreßt wird. Es wurde Federbronze der oben angegebenen Stärke ausgewählt, da dieses Material einen gut reproduzierbaren Drucksprung mit einer Amplitude von ca. 150 bar zuläßt. Andere Materialien unterschiedlicher Stärke können zur Variation der Drucksprungamplitude verwandt werden.

Die Form des obersten Einsatzteils bestimmt die Größe des Gasraums, der eine festgelegte Höhe von 70 mm hat. Durch die druckfreie Auslegung dieses Einsatzstücks unter Arbeitsdruck ist es möglich, sehr weitgehende Geometrieänderungen des Gasdruckraums zu realisieren. Auswirkungen von Formänderungen des Gasraums auf die Drucksprungcharakteristik werden in Kapitel 1.8 diskutiert.

Der Gasraum selbst wird durch eine senkrechte 2 mm starke Bohrung im Dekelflansch (Nr. 4 in Abbildung 1.2) mit Druck beaufschlagt.

Durch verschiedene Arten der Abdichtung der Berstmembran und unterschiedliche Maßnahmen zum Aufbau eines Differenzdrucks zwischen unterem und oberem Druckraum ist es möglich, sowohl positive wie auch negative Drucksprünge ohne Wechsel der Einsatzteile im gleichen Autoklaven durchzuführen.

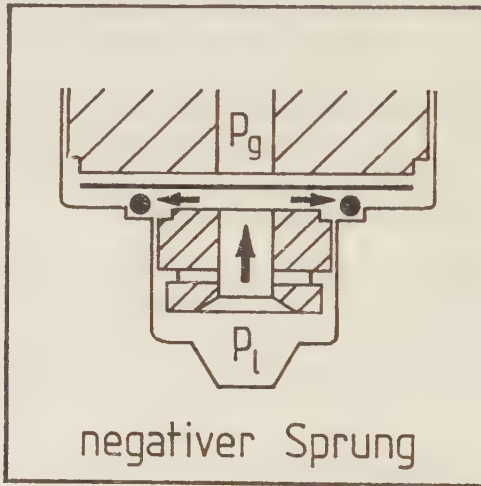


Abb. 1.8a: Berstmembrandichtprinzip bei negativem Drucksprung

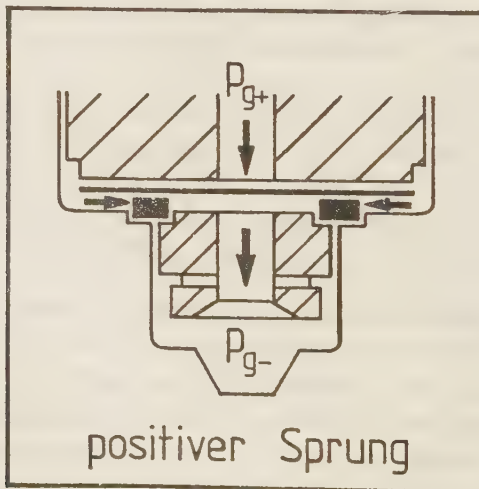


Abb. 1.8b: Berstmembrandichtprinzip bei positivem Drucksprung

Die unterschiedlichen Dichtprinzipien der Berstmembran an der Schnittstelle zwischen den beiden Druckräumen sind aus Abbildung 1.8a und 1.8b zu ersehen.

Die in den Abbildungen gezeigte konstruktive Durchführung für Sprünge auf erniedrigten bzw. erhöhten Druck entspricht der Prinzipdarstellung in Abbildung 1.1b in Kapitel 1.2 und ist dort bereits erläutert. Die Abdichtung der Membran wird mittels eines O-Rings der Abmessungen 26,7 X 1,78 (negativer Sprung) bzw. durch Ringe der Gesamtdicke 1,7 mm (positiver Sprung), mit einem inneren Durchmesser von 20 mm und einem Außendurchmesser von 30 mm, bewerkstelligt. Die Ringe werden aus Vitonfolie ausgestanzt, sie sind in Abbildung 1.8 dunkel markiert. Die Druckbeaufschlagung der Einzelteile mit Flüssig- oder Gasdruck ist durch Pfeile in der Zeichnung angedeutet, die sich zwischen dem zu erkennenden unteren Teil des Gasraumeinsatzes, der Berstmembran und dem Zwischendruckraum befinden.

Die Einbindung des Autoklaven in eine optische Bank zur Meßwertaufnahme wird im nächsten Kapitel beschrieben.

1.4 Aufbau der optischen Bank und Meßwertaufnahme

Die Differenzdrucksprungzelle wird in einer optischen Meßanordnung montiert, wie sie in Abbildung 1.9 skizziert ist. Die Anordnung entspricht in wesentlichen Teilen der schon bei Wenzel /16/ beschriebenen, ihr Aufbau wurde jedoch in einigen bedeutenden Teilen verbessert, wie es im folgenden kurz erläutert werden soll.

Auf dem in Abbildung 1.9 dunkel hervorgehobenen Meßtisch werden die optischen Bauteile auf Dreikantschienen der Firma Spindler & Hoyer befestigt, die am Tisch selbst fest angeschraubt sind. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilber-Xenon Hochdrucklampe (Canrad-Hanovia, Typ 901B001) mit einer Leistungsaufnahme von 200 Watt in einem entsprechenden Lampengehäuse (LA) verwendet. Eine früher benutzte 24 Volt-Halogenlampe erwies sich als in ihrer Lichtintensität nicht ausreichend, da in der vorgestellten Hochdruckzelle mit Fenstern von erheblich verringertem freiem Durchmesser gearbeitet werden mußte. Die bei einer Hg-Xe Hochdrucklampe hingegen zigfach größere Intensität der Emissionslinien gestattet eine weitgehende Abdeckung des gesamten sichtbaren Frequenzspektrums mit einer ausreichen-

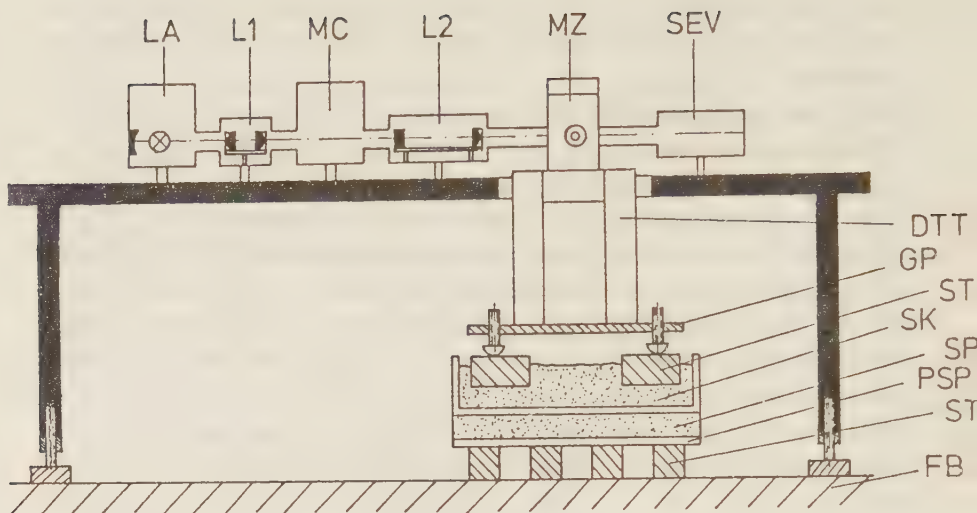


Abb. 1.9: Versuchsanordnung und Aufbau zur mechanischen Entkopplung

LA : Hg-Xe Hochdrucklampe

L1 : Linsenpaar 1

MC : Monochromator

L2 : Linsenpaar 2

MZ : Meßzelle

SEV: Sekundärelektronenvervielfacher

DTT: Doppel-T-Träger

GP : Grundplatte

ST : Steine

SK : Sandkiste

SP : Styroporplatte

PSP: Preßspanplatte

FB : Fußboden

den Helligkeit. Der Lichtbogen der Lampe hat eine Länge von ca. 3 mm und wird durch einen Hohlspiegel mit 31,5 mm Brennweite fokussiert. Die Lampe selbst wird an einem doppelt stabilisierten Gleichspannungsnetzteil betrieben. Durch das Linsenpaar L1 (2 plankonvexe Linsen, je 50 mm Brennweite) wird der Lichtbogen der Lampe LA scharf auf den Eingangsspalt eines Gittermonochromators (Modell MB 3, Firma Zeiss) abgebildet. Es wurde ein Gittermonochromator eingesetzt, da dieser ein wesentlich besseres Auflösungsvermögen als der früher verwendete Prismenmonochromator besitzt. Der Monochromator ist mit einer Schwingblende ausgerüstet, die den Lichtstrahl mit einer Frequenz von 50 Hz von hell zu dunkel modulieren kann.

Das hinter dem Austrittsspalt divergierende Lichtbündel wird durch ein zweites Linsenpaar (2 plankonvexe Linsen, je 150 mm Brennweite) zunächst

parallelisiert, und mit der zweiten Linse der Lichtbogen scharf in der Mitte der Meßzelle MZ abgebildet.

In Durchlichtrichtung sowie unter einem Winkel von 90° zum einfallenden Strahl sind zwei Photomultiplier SEV (Sekundärelektronenvervielfacher, Typ 9558 EMI) angebracht, die eine zur registrierten Lichtintensität proportionale Spannung abgeben. Um den Lichtweg vor Fremdlicht zu schützen, befinden sich die Linsenpaare in innen mattschwarz lackierten Metallkästen. Die Verbindungen zwischen Meßzelle und Linsenpaar L2 sowie den Photomultipliern SEV bilden kurze Stücke eines Fahrradschlauches, die sowohl vor Fremdlicht und Reflexionen schützen wie auch den Autoklaven vom optischen System mechanisch entkoppeln.

Die hier vorgestellte optische Anordnung ist die bei den Messungen zur Relaxation von Farbstoffen und den Streulichtmessungen an entmischenden flüssig/flüssig-Systemen gewöhnlich verwendete. Sie genügt den hierbei gestellten Meßanforderungen, wie es in Kapitel 3 bzw. 4 beschrieben wird. Bei zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Korrelationsmessungen bei konstantem Druck benötigt man jedoch eine hochstabile, monochromatische und kohärente Lichtquelle. Es wurde hierfür ein He/Ne-Laser der Firma Siemens ausgewählt und dieser anstatt der Kombination Hochdrucklampe, Monochromator und Linsensystem auf den optischen Schienen montiert. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und seiner Justierung sowie eine Erläuterung der apparativen Unterschiede zum Standardmeßaufbau ist in Kapitel 2.6 zu finden.

Wie Abbildung 1.9 zeigt, befindet sich der Autoklav in einer kastenförmigen Halterungskonstruktion aus Aluminium und Vulkanfiber, das zur Wärmeisolierung dient. Der Autoklav selbst steht auf einer in die Halterung eingearbeiteten Heizplatte, die Wärmeverluste an der Unterseite der Meßzelle, die zu Temperaturgradienten im Probenraum führen würden, verhindern soll (siehe Kapitel 1.5). In die Halterung ist weiterhin ein Rührmotor eingebaut, der einen starken Permanentmagneten dreht, welcher wiederum den Rührstab in der Meßzelle bewegt. Die Drehzahl des Motors und somit auch die Rührgeschwindigkeit des Magnetstabs im Autoklaveninnenraum kann über einen regelbaren Netztrafo eingestellt werden.

Der Autoklav mit Halterung ist nicht an der Tischplatte selbst befestigt, sondern ragt durch ein Loch im Meßtisch von unten in den Lichtweg hinein. Dies hat seinen Grund darin, daß, da bei jedem Drucksprung eine mechanische Erschütterung der Hochdruckzelle erfolgt, sich die Vibrationen über

die Tischplatte auf die optischen Aufbauten übertragen würden und so der Verlauf des Lichtstrahls stark gestört würde. Um solche Fehlerquellen zu vermeiden, wurde ein Aufbau zur mechanischen Entkopplung des Autoklaven von der spektralphotometrischen Anordnung verwandt, wie er bereits von Wenzel /16/ benutzt wurde. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 1.9 zu sehen, es seien hier nur einige zusätzliche Erläuterungen gegeben.

Auf etwa zwanzig Kalksandsteinen (ST), die auf dem Fußboden (FB) unter dem Meßtisch liegen, befindet sich eine 120 x 120 cm große, 2 cm dicke Preßspanplatte (PSP). Darauf liegt eine 10 cm dicke Styroporplatte (SP) etwa der gleichen Größe, die eine Holzkiste (SK), die bis obenhin mit feinem Sand gefüllt ist, trägt. In den Sand eingebettet liegen wie auf den Eckpunkten eines gleichschenkligen Dreiecks drei Kalksandsteine, die folgende etwa 50 kg schwere Stahlkonstruktion tragen: in einer 50 x 50 cm breiten und ca. 1 cm dicken Stahlgrundplatte (GP) befinden sich an Positionen, genau entsprechend der Lage der Kalksandsteine, drei 20 mm starke Gewindebohrungen, die an der unteren Seite kugelförmig abgerundete Gewindestangen aus Messing aufnehmen. Auf dieser 3-Punkt gelagerten Grundplatte sind mittig zwei etwa 50 cm lange Doppel-T-Träger (DTT) mit 10 cm Breite in senkrechter Richtung angeschweißt, die zwischen ihren oberen Enden die Halterungskonstruktion für den Autoklaven bündig aufnehmen.

Durch die beschriebene Materialanordnung von Steinen, Holzplatte, Styroporplatte, Sandbad und Doppel-T-Träger-Konstruktion ist eine gute mechanische Entkopplung des Autoklaven von der restlichen Meßanordnung gewährleistet. Insbesondere die fast völlig schalltote Sandbadkonstruktion absorbiert die durch den Drucksprung hervorgerufenen Vibrationen weitestgehend.

Um den so einmal platzierten massiven Halterungsaufbau wird die spektralphotometrische Anordnung auf dem Meßtisch positioniert. Ihre Justierung geschieht dann wie folgt: die auf den Dreikantschienen fest angebrachten optischen Instrumente werden durch Positionierung des Meßtisches auf die durch die Autoklavenhalterung festgelegte optische Achse ausgerichtet. Die Feinjustierung geschieht durch vorsichtiges Verrücken der Grundplatte mit den Doppel-T-Trägern auf den Kalksandsteinen; die richtige Höhe des Autoklaven im Lichtweg kann durch Hinein- oder Herausdrehen der Messinggewindestangen in der Grundplatte über einen angebrachten Außensechskant

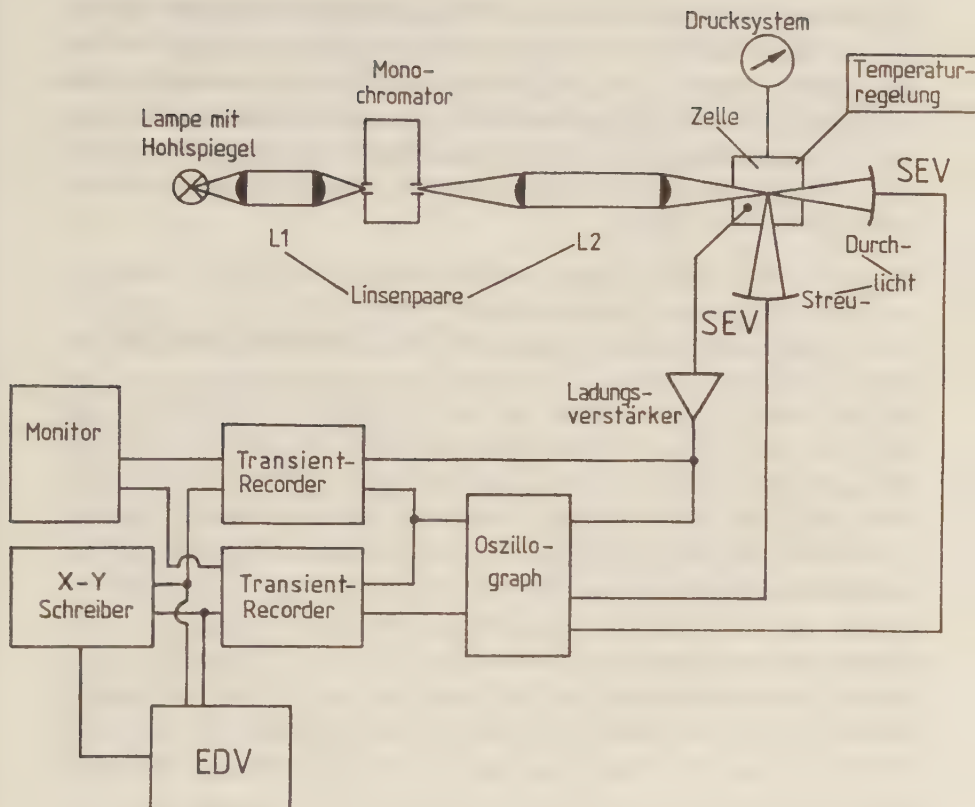


Abb. 1.10: spektralphotometrische und elektronische Meßanordnung

eingestellt werden, was auch eine völlig waagerechte Ausrichtung der Meßzelle gestattet. Da die Autoklavenentkopplungskonstruktion ein sehr hohes Gewicht hat, bleibt eine einmal festgelegte Meßzellenposition für längere Zeit unverschoben, nur eine gelegentliche feine Nachjustierung der optischen Achse an den Meßtischaufbauten ist nötig.

Das gesamte Meßsystem mit der spektralphotometrischen und elektronischen Meßanordnung ist in Abbildung 1.10 zu sehen. Die bereits beschriebenen optischen Aufbauten sind im oberen Teil der Abbildung wiedergegeben, das angedeutete Drucksystem bzw. die Temperaturregelung werden in Kapitel 1.6 bzw. 1.5 näher beschrieben.

Das von den Photomultipliern aufgenommene und zu einer der registrierten Intensität proportionalen Spannung umgewandelte Licht wird als Meßsignal zu dem Eingang eines Oszillographen (Typ 7504, Firma Tektronix) geleitet.

In die Widerstandsdekaden der SEVs sind Emitterfolgerschaltungen eingelötet, die den Photostrom in eine Spannung mit einer Ausgangsimpedanz von 50Ω wandeln, welche an dem sehr hochohmigen ($1\text{ M}\Omega$) Oszillographeneingang vollständig abfällt. Die Dynodenspannung für die Photomultiplier wird von stabilisierten Hochspannungsgeräten der Firma Ortec (Modell 456) geliefert, die Emitterfolgerschaltungen werden mit einer hochstabilen Gleichspannung von 15 V versorgt.

Das Signal des Quarzkristallhochdruckaufnehmers (Modell 6201, Firma Kistler) wird durch einen Ladungsverstärker (Modell 5001, Firma Kistler) in eine entsprechende Spannung umgewandelt und dann dem Triggereingang des Voroszillographen zugeführt. Der Voroszillograph kompensiert auch den Gleichspannungsanteil der von den SEVs gelieferten Photospannung und verstärkt das Nutzsignal auf die gewünschte Größe. Dieses Nutzsignal wird am Ausgang "signal out" des Oszillographen abgenommen und einem Transientenrecorder zur Aufzeichnung zugeführt. Das Starten der Aufzeichnung zum gewünschten Zeitpunkt wird durch die Verbindung des Triggereingangs des Transientenrecorders mit dem Gate des Voroszillographen ermöglicht. Als Trigger für die Signalaufzeichnung dient die negative (negativer Drucksprung) bzw. positive (positiver Drucksprung) Flanke des Druckverlaufs, wie sie vom Druckaufnehmer nach dem Sprung registriert wird. Das Meßsignal des Ladungsverstärkers wird einem eigenen Transientenrecorder zugeführt, der ebenfalls durch das Gate des Voroszillographen getriggert wird.

Zur Signalaufzeichnung standen insgesamt drei Transientenrecorder zur Verfügung: zwei ältere Modelle der Firma Biomation (Modell 805) mit einer Zeitauflösung von maximal 5 MHz, und ein Hochfrequenztransientenrecorder der Firma Krenz (Modell TRC 4080) mit einer maximalen Aufzeichnungsfrequenz von 50 MHz. Auf diese Weise gelingt die gleichzeitige Aufzeichnung von Durchlicht- und Streulichtintensität in Funktion des Druckverlaufs. Die aufgezeichneten Meßkurven können nacheinander auf einem Monitoroszillographen (Modell 7403N, Firma Tektronix) betrachtet werden und zur Auswertung durch einen X-Y-Schreiber der Firma Hewlett-Packard (Modell 7044A) geplottet werden.

Weiterhin können die digitalen Ausgänge der Transientenrecorder mit elektronischen Datenverarbeitungsgeräten (EDV) in Form von Tischcomputern gekoppelt werden. Mittels eines selbstgebauten Interfaces können die Speicherinhalte der Biomation-Recorder in einen Kleincomputer Commodore 8032 eingelesen, auf Massenspeicher abgelegt und weiterverarbeitet wer-

den. Der Krenz-Transientenrecorder ist über ein IEC-Interface mit einem IBM/XT-kompatiblen Computer verbunden, der den gleichen Zwecken dient. Hier ist zusätzlich die Möglichkeit vorhanden, die Meßsignale bzw. -ergebnisse auf einem Hewlett-Packard-Plotter (Modell 7470A) zu zeichnen und die Auswertungsergebnisse auf einem Drucker (Epson MX80) aufzulisten.

1.5 Temperaturregelung und -messung

Zur Thermostatisierung befindet sich der Autoklav in einem Heiz- und Temperiermantel, wie er in Abbildung 1.11 zu sehen ist.

Der Heizmantel besteht aus einem eng an den Autoklaven anliegenden, 8 mm starken Kupferrohr (1), auf das neun Kupferhülsen fest aufgelötet sind. Das Material Kupfer bietet sich neben Aluminium wegen seiner hervorragenden Wärmeleitfähigkeit an. Acht der Kupferhülsen (3) nehmen Heizpatronen von je 250 Watt maximaler Heizleistung auf, in der neunten Hülse (5) befindet sich ein Pt-100 Widerstandsthermometer. Die Heizpatronen sind so geschaltet, daß sie eine maximale Gesamtleistungsaufnahme von 1 kW haben, was ausreicht, den Autoklavenblock innerhalb etwa einer Stunde von Umgebungstemperatur auf 200 °C aufzuheizen.

Zusätzlich befinden sich auf dem Temperiermantel zwei hart aufgelötete Kühl-/Heizschlangen zur Flüssigkeitsthermostatisierung (siehe Abbildung 1.11). Zur Wärmeisolierung nach außen ist eine etwa 15 mm dicke Lage Steinwolle angebracht. Ein Keramikvlies ist dem Material Glaswolle vorzuziehen, da hier nicht mit störendem Glasstaub zu rechnen ist, der sich in den Fensterbohrungen absetzen könnte.

Der Heizstrom für die Heizpatronen wird von einem Steuerteil R25 und einem Regelteil R2 der Firma Lauda geliefert, das eine maximale Leistung von 2 kW abgeben kann. Der auf den Kupfermantel aufgebrachte Platinwiderstand (5) dient zur Temperaturbestimmung des Heizmantels und ist an das Steuerteil R25 angeschlossen.

Die Kühl- und Heizschlangen des Temperiermantels werden mit einem Glykol/Wasser- Gemisch mittels eines Kryostaten (Modell K2R) der Firma Lauda betrieben. Bei Meßtemperaturen von Umgebungstemperatur bis etwa 70 °C wird die Thermostatisierung am günstigsten durch den Kryostaten bewerkstelt-

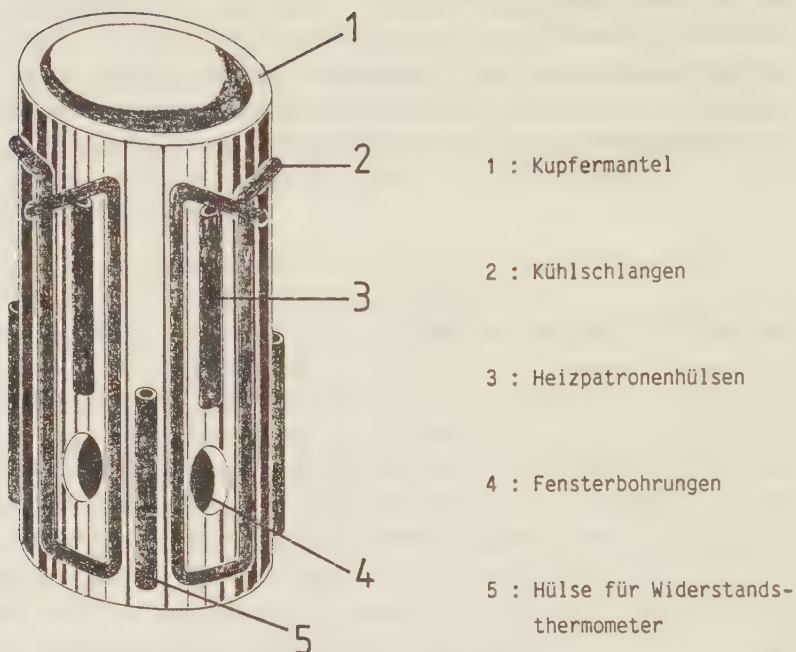


Abb. 1.11: Heiz- und Temperiermantel

ligt, da dieser nur geringe Schwankungen in seiner Heizleistung aufweist. Ein elektrisches Anheizen des Autoklaven auf die ungefähre Meßtemperatur und ein darauffolgendes Umstellen auf Kryostatenheizung ist vorteilhaft. Oberhalb von 70°C , wo die Wärmeverluste des Heizmantels an die Umgebung größer werden, wird nur noch durch die Heizpatronen geheizt.

Um Wärmeverluste des Autoklaven an seiner Unterseite, die sich besonders bei höheren Temperaturen bemerkbar machen und zu Temperaturgradienten in der Probenkammer führen können, zu kompensieren, ist unterhalb der Meßzelle eine Heizplatte angebracht. Diese besteht aus einer 5 mm dicken Aluminiumscheibe, in die eine spiralförmige Nut eingefräst wurde. Die Nut nimmt einen Mantelheizleiter auf; sie wird danach mit einer Keramikmasse vergossen. Der Mantelheizleiter ist in den Heizstromkreis der Heizpatronen mit eingeschaltet. Die Aluminiumheizplatte ist in der Autoklavenhalterung in ein massives Stück Vulkanfaser einmontiert, ein temperaturstabiles Material mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit.

Der Temperiermantel selbst wird über den auf der Halterung und der unteren Heizplatte stehenden Autoklaven gestülpt, wobei er unten in eine ringförmige Vertiefung in der Halterung zu stehen kommt, was den Autoklaven zusätzlich in einer festen Position hält. Nach oben schließt der Heizmantel bündig mit der Autoklavenoberkante ab. Wärmeverluste des Autoklaven nach oben sind ohne Bedeutung, da sich der temperaturrelevante Probenraum in seinem untersten Teil befindet.

Die in den Heizmantel eingebrachten Bohrungen, wie z.B. die für die Hochdruckfenster (4), die Flüssigdruckzuleitung (auf der Hinterseite des in Abbildung 1.11 gezeigten Heizmantels) usw., sind so klein wie möglich gehalten, um punktuelle Temperaturgradienten an der Autoklavenaußenfaser möglichst gering zu halten. Aus dem gleichen Grund werden alle Zuleitungsöffnungen außer den Fensterbohrungen im Betrieb zusätzlich mit wärmedämmendem Cellulosematerial verstopft.

Die eigentliche Temperaturmessung erfolgt mittels eines Chromel/Alumel-Stahlmantelthermoelements von 1 mm Durchmesser direkt in dem zu untersuchenden System (siehe Abbildung 1.4). Die so erhaltene Thermospannung wird über einen 10-fach Vorverstärker der Firma Burster einem 4 1/2-stelligen digitalen Millivoltmeter der Firma Analogic zugeleitet, wo sie abgelesen werden kann. Als Referenz zur Temperaturmessung diente eine Vergleichsstelle des Thermoelements in einem Eis/Wasser-Bad, welches sich in einem Dewar befand. Die am Millivoltmeter abzulesenden Temperaturwerte wiesen eine Konstanz von besser als $\pm 0,1$ K auf.

Die Kalibrierung des Thermoelementes wurde unter Zuhilfenahme eines von der PTB geeichten Pt-25 Widerstandsthermometers im Temperaturbereich von 293 K bis 373 K vorgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Thermoelemente verwendet, die im folgenden als <1> und <2> gekennzeichnet werden. <1> wurde bei Messungen, die in Kapitel 2 und 3 beschrieben sind, eingesetzt, <2> bei den Untersuchungen des Kapitels 4.

Die Abhängigkeit der Temperatur T in K von der Thermospannung U in mV kann mit genügender Meßgenauigkeit von $\pm 0,1$ K durch eine lineare Gleichung beschrieben werden:

$$(T/K) = a + b (U/mV) .$$

Für die Konstanten a und b ergeben sich folgende Werte:

<1>: a = 274,2 ; b = 24,21

<2>: a = 273,5 ; b = 24,35

1.6 Druckerzeugung und -bestimmung

Eine schematische Darstellung der Druckversorgung für Flüssig- und Gasdruck ist in Abbildung 1.12 gegeben.

Die Druckkreise sind völlig voneinander getrennt, man erkennt den Flüssigdruckteil auf der linken Seite und den Gasdruckteil auf der rechten Seite der Abbildung. Alle Teile sind untereinander mit 1/4 Zoll Hochdruckkapillaren und Verschraubungsstücken (T-Stücke und Kreuzstücke) der Firma Nova verbunden, die für einen Höchstdruck von 4000 bar ausgelegt sind.

Auf der Flüssigseite wird der Druck durch einen Aminco-Kompressor K1 erzeugt und in ein Puffervolumen PV übergeleitet. Das Puffervolumen besteht aus einem nicht mehr benötigten Autoklaven mit etwa 100 ml Inhalt. Er dient dem Zweck, die Meßzelle MZ kontrolliert und langsam auch mit kleineren Drücken beaufschlagen zu können, was durch direktes Pumpen mit dem Kompressor nicht möglich wäre. Als Druckmedium wird in der Regel Wasser verwendet, das aus einem Vorratsgefäß (siehe Abbildung) über ein Absperrventil V1 dem Aminco-Kompressor zugeleitet wird. Bei zukünftigen Messungen bei stark erhöhter Temperatur müßte auf ein anderes hoch siedendes und thermisch stabiles Druckmedium wie Silikonöl umgestellt werden, was leicht möglich ist.

Der erzeugte Druck im Puffervolumen kann an einem Vordruckmanometer M1 abgelesen werden. Das Ventil V1 verhindert ein Rücklaufen des Druckmediums aus dem Vordruckpuffervolumen durch den Kompressorkopf in das Wasserreservoir. Über das Absperrventil V2 kann der Vordruck abgelassen, bzw. die gesamte Flüssigdruckseite druckentspannt und belüftet werden.

Ist im Puffervolumen ein genügend hoher Druck vorhanden, so wird die Meßzelle über das Absperrventil V3 und das Feindosiertventil V4 langsam druckbeaufschlagt. Der in der Streulichtzelle herrschende Druck kann an einem 3000 bar Präzisions-Heise-Manometer M2 abgelesen werden.

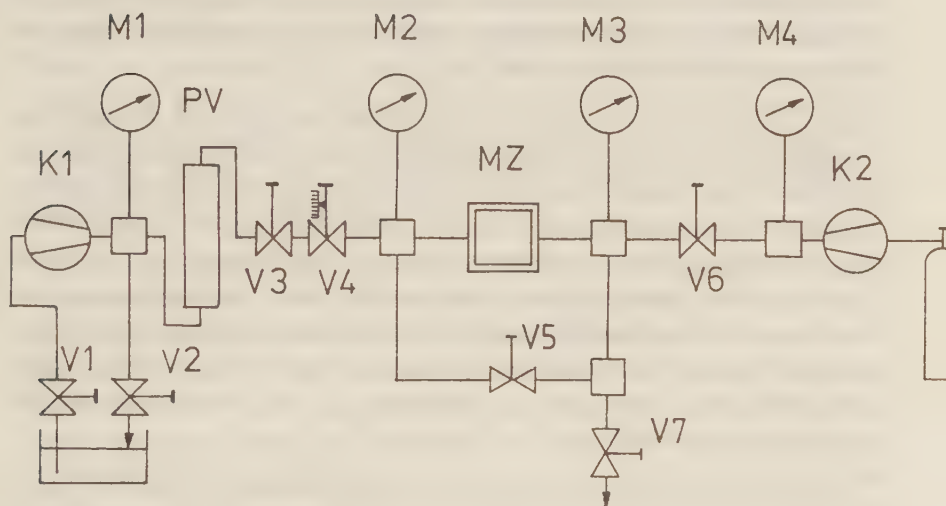


Abb. 1.12: Flüssig- und Gasdruckversorgung

M1 : Vordruckmanometer Flüssigseite

M2 : Flüssigdruckmanometer

M3 : Gasdruckmanometer

M4 : Vordruckmanometer Gasseite

MZ : Meßzelle

PV : Puffervolumen

V1,V2,V7 : Druckablaßventile

V1-3,V5-7 : Absperrventile

V4 : Feindosiertventil

K1 : Flüssigkeitskompressor

K2 : Gaskompressor

Auf der Gasseite wird das Druckmedium Helium aus einer 50 Liter Gasflasche entnommen und mit einem Nova-Gaskompressor MK 3000 auf Vordruck gebracht. Der verwendete Gaskompressor kann einen Höchstdruck von 3000 bar erzeugen. Als Druckmedium hat sich das leichte Gas Helium am besten bewährt, aus Gründen, die in Kapitel 1.8 näher erläutert werden. Der Gas-

vordruck im Kapillarensystem kann an dem 3 kbar Heise-Manometer M4 abgelesen werden. Die Verwendung eines Puffervolumens auf der Gasdruckseite ist nicht nötig, da sich aufgrund der hohen Kompressibilität von Gasen schon genügend Druckmedium in den Kapillaren befindet, um die Meßzelle versorgen zu können. Durch vorsichtiges Öffnen des Absperrventils V6 wird der Gasdruck auf den Autoklaven geleitet, der Meßzellendruck wird am 3 kbar Manometer M3 (Firma Heise) angezeigt. Die Gasseite kann über das Absperrventil V7 belüftet werden.

Die bis hierher beschriebene Art der Druckversorgung mit Flüssig- und Gasdruck gilt nur für den Fall des negativen Differenzdrucksprungs, da hier zwei verschiedene Druckmedien erforderlich sind. Hierbei ist das Absperrventil V5 ständig geschlossen zu halten, so daß die beiden Druckkreise völlig unabhängig voneinander sind. Dies ist notwendig, da im Fall des negativen Drucksprungs durch die Dichtungsweise der Berstmembran bedingt, die die beiden Druckräume trennt, im Flüssigraum ein immer leicht höherer Druck als im Gasraum erforderlich ist. Die beiden Druckräume werden immer wechselseitig weiter aufgedrückt, bis im Gasdruckraum der gewünschte Enddruck erreicht ist.

Im Fall eines positiven Differenzdrucksprungs vereinfacht sich der Aufbau etwas, da hier kein ständiger Druckunterschied an den beiden Seiten der Berstmembran mehr benötigt wird. So wird der Flüssigdruckteil durch das Schließen des Absperrventils V3 (bzw. V4) abgekoppelt und auch weiter nicht verwendet. Nach dem Öffnen des Ventils V5 können beide Druckräume bis zum Erreichen des ungefähren Meßdrucks mit komprimiertem Gas versorgt werden. Nach dem darauffolgenden Schließen des Absperrventils V5 wird der Druck in der oberen Druckkammer über das Versorgungsventil V6 solange erhöht, bis der positive Drucksprung stattfindet.

Die Möglichkeit, beide Druckräume synchron zu druckbeaufschlagen, wirkt sich positiv auf die Durchführungszeit für eine einzelne Messung aus, die so geringer wird. Die verschiedenen Drücke in den beiden Gasräumen werden wieder an den 3000 bar Präzisionsmanometern abgelesen.

Die beiden Heise-Präzisionsmanometer M2 und M3 wurden mit einer am Lehrstuhl vorhandenen Hochdruckwaage kalibriert. Dabei ergaben sich maximale Abweichungen von bis zu 5 bar im oberen Druckbereich (> 1 kbar) von den angezeigten Werten. Im unteren Druckbereich bis 1 kbar waren die Abweichungen stets geringer als ± 2 bar.

1.7 Gang einer Messung

Die zur Verwendung kommenden Meßlösungen werden durch Einwaage in einen Glaskolben aus den flüssigen Ausgangskomponenten in der gewünschten Konzentration hergestellt und gemischt. Alle Flüssigkeiten wurden vor dem Mischen filtriert, um sie von Staub und Schwebeteilchen zu befreien. Bei einigen Messungen war es notwendig, die Meßlösungen selbst von den aller-kleinsten Fremdpartikeln zu befreien, so z.B. bei den Korrelationsmes-sungen, die in Kapitel 2 beschrieben werden. In diesen Fällen wurden die fertigen Probenansätze noch einmal durch äußerst feinporige Kunststoff-membranen gepreßt, wobei sich Millipore-Filter mit einer Porengröße von weniger als 0,5 Mikrometer bewährten.

Eventuelle Zusatzelektrolyte werden ebenfalls bis zur geeigneten Konzen-tration hinzugewogen. Auf eine Entgasung der Meßlösungen im Wasserstrahl-vakuum wurde meistens verzichtet. Zum einen besteht die Gefahr, daß sich, zumindest, wenn die Meßlösung eine leicht flüchtige Komponente enthält, die Konzentration der Mischung während des Entgasens ändert, zum anderen kommt die Probe während des Einfüllens in den Autoklaven wieder mit Luft in Kontakt. Da der Einfüllvorgang selbst einen Zeitaufwand von mindestens 15 Minuten erfordert, würde der Effekt einer Entgasung wieder zunichte gemacht.

In den auf dem Kopf stehenden Autoklaven, in den die elastische Membran bereits eingebaut ist, wird die Meßlösung unter Zuhilfenahme eines Ein-füllstutzens und einer medizinischen Spritze möglichst blasenfrei in den Probenraum eingefüllt. Da sich besonders bei Probenlösungen mit hohem Wassergehalt bevorzugt Luftblasen in den Gängen der Fensterbohrungen an der Stahloberfläche festsetzen, muß der Autoklav nach dem Füllen mehrfach auf einen festen Untergrund aufgestoßen werden, um so diese Bläschen ab-zulösen. Das wannenförmige Bodenstück wird nach dem Einbringen des Rühr-stabs und eines Dichtrings im Einfüllstutzen in die Meßlösung einge-taucht, unter Flüssigkeit gedreht, damit keine Luftblasen anhaften kön-nen, und dann in seine Endstellung in der unteren Autoklavenbohrung ge-bracht. Nach dem Entfernen des Einfüllstutzens wird die untere Verschluß-schraube fest in den Autoklaven eingedreht und die Meßzelle selbst in der optischen Anordnung montiert.

Obwohl der Probenraum des Autoklaven ein Volumen von nur etwa 5 ml hat, benötigt man für einen Füllvorgang eine weit größere Menge Meßlösung,

nämlich etwa 100 ml. Dies ist durch die Notwendigkeit, zum Einbringen der Bodenwanne einen Einfüllstutzen benutzen zu müssen, bedingt. Jedoch werden nach dem Füllen des Probenraums etwa 90 % der Meßlösung unverdorben zurückgewonnen und können bei weiteren Messungen verwendet werden. Eventuell doch beim Füllprozeß eingeschlossene Luftblasen können im montierten Autoklaven bei sich drehendem Rührstab im durch den Probenraum laufenden Lichtstrahl durch das Streulichtfenster festgestellt werden. In solchen Fällen wurde die Meßzelle neu gefüllt, da beim Vorhandensein von selbst geringen Mengen Gas im Probenraum die elastische Membran unter Druckanwendung schnell zerstört wird.

Der weitere Gang einer Messung hängt nun stark von der gestellten Untersuchungsproblematik ab. So kommt z.B. als Lichtquelle für Korrelationsmessungen nur ein Laser in Betracht. Die Versuchsanordnung für diesen Fall ist in Kapitel 2 näher beschrieben. Für alle anderen Untersuchungen wurde die bereits erwähnte Hg/Xe-Hochdrucklampe eingesetzt. Bei Relaxationsmessungen an Farbstofflösungen muß am Monochromator, entsprechend den Absorbanzmaxima der eingesetzten Farbstoffe, eine geeignete Wellenlänge eingestellt werden. (Im übrigen ist bei der Untersuchung von homogenen Farbstofflösungen der Einsatz eines Rührstabs nicht unbedingt notwendig.) Dies wird in Kapitel 3 näher erläutert.

Um jedoch eine Vorstellung von einem typischen Versuchsablauf zu geben, seien hier die Durchführungsabläufe für Untersuchungen an entmischenden flüssigen Systemen (siehe Kapitel 4) einmal beispielhaft erläutert: hier wird Licht der Wellenlänge 578 nm verwandt, bei einer Eintrittsspaltbreite des Monochromators von 1 mm. Dies ist eine Einstellung, wie sie sich für die Untersuchung aller farblosen Meßsysteme sehr gut eignet. Die sich so ergebende Bandbreite des Monochromators von etwa 5 nm erfaßt die beiden starken Quecksilberlinien der Hochdrucklampe bei 577 nm und 579 nm. Es wird immer bei dieser gleichbleibenden Wellenlängeneinstellung gemessen, da bereits Wenzel /16/ zeigte, daß die Variation der Wellenlänge keinen Einfluß auf das Meßergebnis bei entmischenden flüssigen Systemen hat.

Entmischungstemperaturen bei Normaldruck werden dann bei langsamem Aufheizen aus einem plötzlichen Ansteigen der Streulichtintensität bestimmt, das mit bloßem Auge beobachtbar ist. Das gleichzeitige plötzliche Abfallen der Durchlichtintensität wird mittels eines Photomultipliers auf einem Monitoroszillographen sichtbar gemacht.

Zur Bestimmung der vom Multiplier gelieferten absoluten Signalgröße dient die im Monochromator eingebaute Schwingblende, die den Lichtweg abwechselnd schließt und wieder öffnet. Das Signal/Rausch-Verhältnis im Durchlichtweg der Zelle kann bei geeigneter Multipliierv Verstärkung ebenfalls durch Benutzung der Schwingblende ermittelt werden. Es beträgt bei leerer Zelle etwa 10^3 , bei mit flüssigem, farblosem Meßsystem gefülltem Probenraum jedoch nur noch einige 10^2 .

Nach dem Feststellen der statischen Entmischungstemperatur, über die eine eventuelle Zersetzung des Meßsubstanz deutlich detektierbar ist, wird auf Meßtemperatur aufgeheizt, wobei der Sollwert der Temperatur je nach Höhe nach etwa 2 bis 4 Stunden innerhalb von weniger als $\pm 0,1^\circ\text{C}$ stabil bleibt. Wie bereits erwähnt, wird im unteren Temperaturbereich bis etwa 70°C die Temperaturregelung vorwiegend durch den Kryostaten, im Temperaturbereich darüber durch den Einsatz der Heizpatronen übernommen. Während des Aufheizens wird, wenn nötig, der Druck in der Meßzelle erhöht, um ein Entmischen des Systems zu verhindern. Da an entmischenden Systemen im Rahmen dieser Arbeit nur negative Differenzdrucksprünge durchgeführt wurden, ist durch die Festlegung des Gasraumdrucks der Sprungendpunkt und damit auch die Sprungtiefe in die Mischungslücke festgelegt. Wie in Kapitel 1.6 bereits erwähnt, müssen für einen negativen Differenzdrucksprung beide Druckräume wechselseitig aufgedrückt werden. Der Flüssigraumüberdruck soll hierbei 100 bar nicht übersteigen, um die Berstmembran nicht zu beschädigen.

Bei stabiler Meßtemperatur und gleichbleibendem Meßdruck sowie geeigneter Einstellung der Aufzeichnungselektronik wird die Rührung abgestellt und durch schnelles Erhöhen des Drucks im Flüssigraum der Drucksprung ausgelöst. Der plötzliche Druckabfall triggert die Aufzeichnungselektronik, deren digitale Signalinhalte dann mittels einer angekoppelten EDV-Anlage konserviert werden können. Der Enddruck des Sprungs in einen Entmischungsbereich wird an einem der Heise-Manometer abgelesen.

Sind alle Meßwerte gesichert, wird der verbliebene Absolutdruck von der Gasseite her völlig abgelassen, der Autoklav geöffnet und die Berstmembranscheibe ersetzt. Die Rührung wird wieder in Gang gesetzt, der Autoklav neu montiert und wieder aufgedrückt. Sind Meßtemperatur und Meßdruck wieder stabil, kann ein neuer Drucksprung durchgeführt werden. In der Regel ändert sich die Meßsystemtemperatur bei der Auswechselprozedur der Berstmembranscheibe nicht, da der Autoklavenblock eine große Gesamtwärme kapazität aufweist.

Man erkennt, daß auf die hier beschriebene Weise flüssige Meßsysteme in einem weiten Temperatur- und Druckbereich untersucht werden können. Wie sich das Entmischungsverhalten von binären Gemischen in Funktion der Einsprungtiefe in die Mischungslücke ändert, soll in Kapitel 4 ausführlich erläutert werden. Prinzipiell ist es also möglich, durch Variation der Konzentration der Meßlösungen sowie der jeweiligen Meßtemperatur eine komplette Mischungslücke sowohl bei statischem Druck wie auch durch Anwendung von Drucksprüngen ins Zweiphasengebiet zu vermessen.

1.8 Diskussion der Drucksprungcharakteristik

Dieses Kapitel beschreibt die Maßnahmen, die zum Erreichen eines optimalen Zeitauflösungsvermögens der vorgestellten Meßzelle unternommen wurden.

Zunächst war es jedoch notwendig zu überprüfen, ob das von der Drucksonde gelieferte Signal bei einer Druckrelaxation auch mit der wirklichen Druckabfalls- bzw. Druckanstiegscharakteristik identisch ist. Drucksonden des verwendeten Typs (Firma Kistler, Modell 6201) neigen je nach Einbauweise manchmal zu Schwingungen, die ein falsches Relaxationsverhalten vortäuschen können. Der Meßkopf der Drucksonde ragt im vorliegenden Fall bis in den eigentlichen Probenraum hinein (siehe Kapitel 1.3), was Signalverfälschungen zwar unwahrscheinlich macht, jedoch nicht ganz ausschließen kann. Die Überprüfung wurde anhand einer Protonentransferreaktion des Indikators Phenolrot im Durchlichtweg des Autoklaven vorgenommen.

In einer wässrigen, gepufferten Phenolrotlösung liegen die beiden Spezies A^{2-} und AH^{-} vor, die Extinktionsmaxima bei 557 nm und 435 nm aufweisen und eine Protonierungsrelaxationszeit im Nanosekundenbereich [3] haben, was einige Größenordnungen schneller als die hier zu erwartende Apparatezeit ist. Gemessen wird so die Druckabhängigkeit des pH-Wertes in einem Tris-Puffer (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan) in Verbindung mit der Extinktionsänderung des Farbindikators Phenolrot im Durchlichtweg, was ein genaues Abbild des Druckverlaufs während des Drucksprungs liefert. Die gewählten Meßbedingungen waren:

$$c(\text{Phenolrot}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ molar} \quad \text{in Tris-Puffer bei pH} = 7,4.$$

Gemessen wurde bei einer Wellenlänge von 578 nm, was zwar nicht genau ei-

nem Extinktionsmaximum entspricht, jedoch durch die hohe Lichtintensität der Quecksilberlinien (siehe Kapitel 1.7) einen ausreichend starken Meßeffect ergibt. Mit dem beschriebenen System wurden zahlreiche Drucksprünge sowie Differenzdrucksprünge positiver wie negativer Art in einem großen Druckbereich durchgeführt und das gemessene Durchlichtsignal jeweils mit der über die Drucksonde aufgezeichneten Sprungcharakteristik verglichen. Es ergab sich in allen Fällen eine vollständige Übereinstimmung, was ein störungsfreies und exaktes Funktionieren der Piezokristalldrucksonde beweist. Alle im Rahmen dieser Arbeit noch gezeigten, graphisch aufgetragenen Drucksprungcharakteristiken können also gleichzeitig als das Ergebnis einer Extinktionsmessung oder das Signal der Drucksonde verstanden werden, da beide Darstellungen völlig äquivalent sind.

a) negativer Drucksprung

Wünschenswert bei Relaxationsverfahren ist die sprunghafte Änderung eines äußeren Parameters, im vorliegenden Fall des Drucks. Bei dem Normaldrucksprungautoklaven von Wenzel /16/ war der Druckabfall stufenförmig innerhalb einer Sprungzeit von 100 μsec mit einer Sprungtiefe von 150 bar. Die Druckabfallcharakteristik bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Autoklaven für einen Sprung von 150 bar auf Umgebungsdruck ist in Abbildung 1.13 zu sehen, sie ist die gleiche wie beim Wenzel'schen Autoklaven.

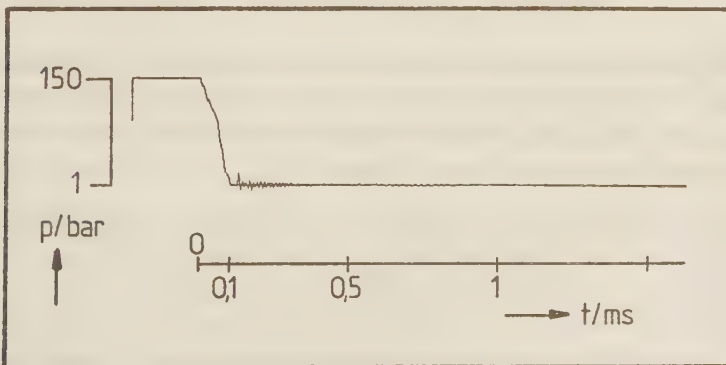


Abb. 1.13: Normaldrucksprungcharakteristik

Auch hier findet man eine Apparatezeit von 100 μsec , und nur sehr leichte Vibrationen nach dem Abfall auf 1 bar sind im Drucksondensignal sichtbar.

Bei negativen Sprüngen auf einen erhöhten Enddruck ist der Druckverlauf in der hier verwendeten Hochdruckzelle jedoch völlig anders, wie Abbildung 1.14 zeigt. Hier sind Sprünge auf einen jeweiligen Enddruck von 200 bar zu sehen, wobei als gasförmiges Druckmedium zwei verschiedene Gase, nämlich Helium und Stickstoff, verwendet wurden.

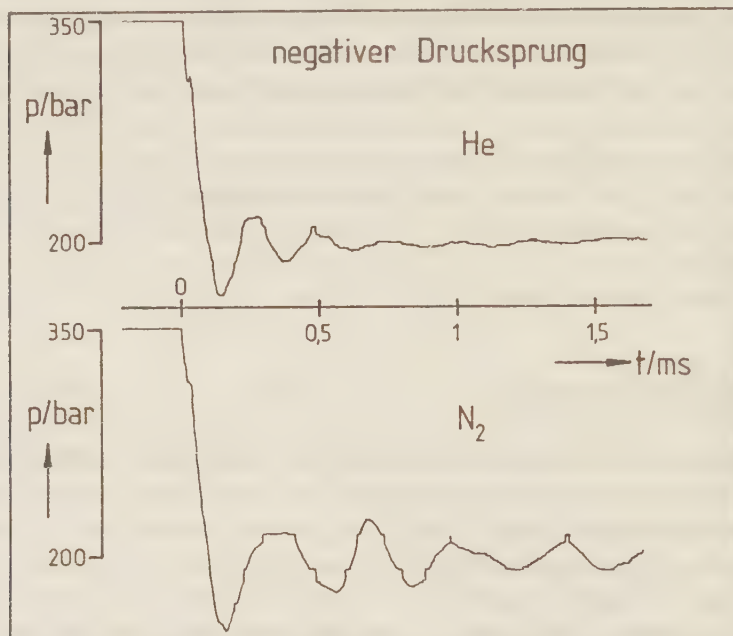


Abb. 1.14: negative Differenzdrucksprünge bei Verwendung unterschiedlicher Druckgase

Man erkennt jeweils eine gedämpfte Schwingung mit hoher Anfangsamplitude um den späteren Druckendwert, die erst nach einigen Millisekunden endet obwohl auch hier die schon gefundene Apparatekonstante von 100 μ sec für den anfänglichen Druckabfall bestimmend ist.

Um die Ursache für die auftretenden Schwingungen zu ergründen, muß man sich zunächst die Geometrie des Autoklaveninnenraums, die in Abbildung 1.15 zu sehen ist, vergegenwärtigen. Da die Gasraum- und Flüssigraumeinsatzteile, wie schon erwähnt, nicht druckbelastet sind, ergaben sich hier viele Möglichkeiten der geometrischen Variation des Autoklaveninnenraums. Gezeigt ist die Innengeometrie mit kleinem (I) bzw. großem (II) Gasraum (gepunktet), Flüssigdruckraum (schraffiert) und Probenraum (dunkel). Es

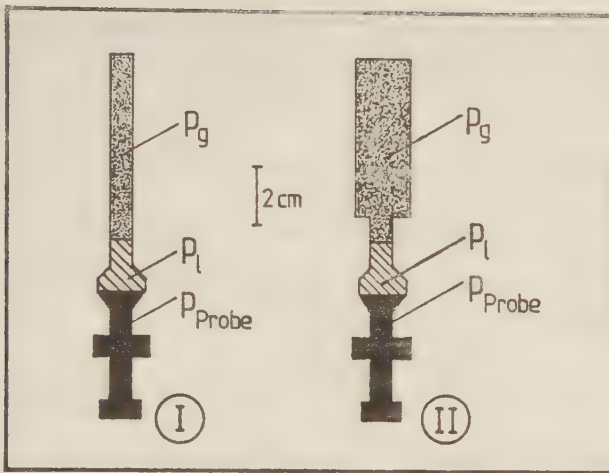


Abb. 1.15: Geometrie des Autoklaveninnenraums

wurde anfangs vermutet, daß, bedingt durch das Aufreißen der Berstmembran am Beginn des Sprungs, eine Druckwelle durch den Autoklaven läuft, die an der Autoklavenoberseite einerseits und an der Flüssigkeitssäule andererseits reflektiert wird und so die Druckschwankungen verursacht. Betrachtet man die Längenabmessungen des Innenraums und die aufgezeichnete Schwingungsfrequenz, so errechnen sich Werte für die Schallgeschwindigkeiten die in der Größenordnung denen der verwendeten Druckgase entsprechen. Da die Schallgeschwindigkeit in Helium etwa dreimal so groß wie die in Stickstoff ist, sollten sich die Schwingungsfrequenzen bei der Verwendung dieser Gase auch um den Faktor 3 unterscheiden. Abbildung 1.14 zeigt, daß dies bei weitem nicht der Fall ist.

Auch eine starke Vergrößerung des Gasdruckraumvolumens (siehe Abbildung 1.15, Teil II) sowie das Einbringen von schalldämpfenden Materialien wie Watte, Schaumgummi und anderes erbrachte keine nennenswerte Verbesserung der Sprungcharakteristik. Zusätzlich wurde die Autoklavenperipherie, wie die Druckleitungen, auf eventuelle Schwingungserzeugung hin überprüft. Es muß deshalb geschlossen werden, daß die Druckschwankungen auf ein kompliziertes, nicht ganz geklärtes Zusammenwirken von Gas- und Flüssigkeitssäule zurückzuführen sind. Da, wie in Abbildung 1.14 zu erkennen ist, bei der Verwendung von Helium als Druckgas die Druckschwankungsamplitude kleiner, die Schwankungsfrequenz höher und somit das Abklingen der Schwingung auch schneller als bei Stickstoff ist, wurden alle weiteren Versuche unter Verwendung von Helium durchgeführt.

Abbildung 1.16 zeigt noch einmal die Druckabfallcharakteristik unter erhöhtem Druck für einen Sprung von 550 bar auf 400 bar.

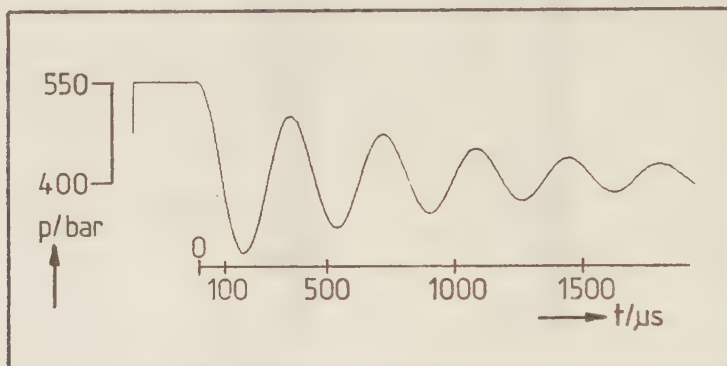


Abb. 1.16: anfängliche Hochdrucksprungcharakteristik

Augenfällig ist die starke Ähnlichkeit mit einer gedämpften harmonischen Schwingung. Es galt nun, diese Schwingungen möglichst vollständig durch geeignete Maßnahmen zu beseitigen und eine Charakteristik wie beim Normaldrucksprung (Abbildung 1.13) anzustreben.

Da selbst starke Änderungen am Gasdruckraum keine bedeutenden und auch nur schlecht reproduzierbare Auswirkungen in Bezug auf Sprungverbesserungen ergaben, wurden Manipulationen am Flüssigdruckraum vorgenommen, die sofort einen dramatischen Effekt bei der Druckabfallcharakteristik zeigten. Die auch experimentell gefundenen Effekte sind in einer Übersicht in Abbildung 1.17, die anhand der Gleichung für gedämpfte Schwingungen auf einem Kleinstrechner (Commodore C64) erstellt wurden, zu sehen. Die auf dem Rechner simulierten Druckabfallcharakteristiken zeigen alle wichtigen Grenzfälle, die beim Auftreten einer gedämpften harmonischen Schwingung möglich sind. Zur Verwendung kam die Differentialgleichung

$$\Delta \ddot{p} + D \cdot \Delta \dot{p} + \omega_e^2 \cdot \Delta p = 0 \quad ,$$

wobei D die Dämpfungskonstante und ω_e die Eigenfrequenz des Systems bedeuten. Es wurden die sich aus den Messungen ergebenden Systemparameter in die Rechnung einbezogen.

Teil 1 zeigt die schon bekannte Hochdrucksprungcharakteristik. Teil 4 zeigt den sogenannten Kriechfall, der zwar schwingungsfrei ist, jedoch nur ein sehr langsames Zulaufen auf einen Druckendwert aufweist. Bei Teil 2 und 3 wurde mit einer gegenüber Teil 1 erhöhten Dämpfungskonstante operiert. Während sich bei Teil 2 noch ein leichtes Überspringen des

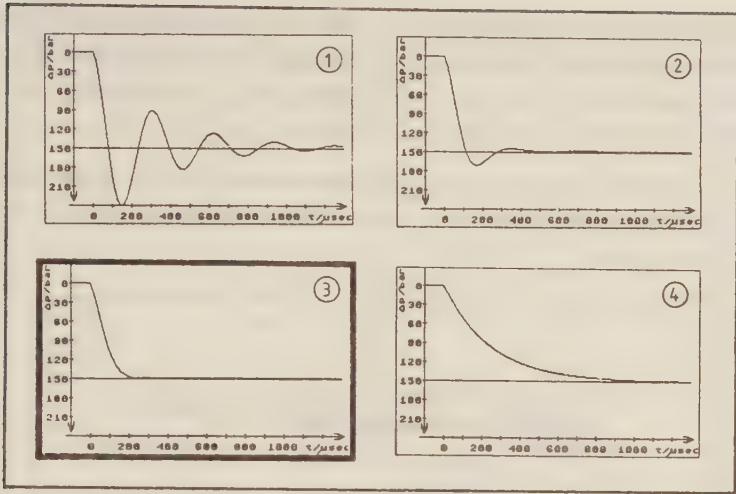


Abb. 1.17: rechnerisch simulierte Druckabfallcharakteristiken

Drucks über seinen Endwert zeigt, ist in Teil 3 der wünschenswerte aperiodische Grenzfall gezeigt, bei dem der Druckendwert mit optimaler Zeitauflösung schwingungsfrei erreicht wird. Alle gezeigten Fälle wurden nach Manipulationen am Flüssigdruckraum auch experimentell gefunden, wie es im folgenden beschrieben werden soll. Für den aperiodischen Grenzfall, wo $D = 2\omega_e$ gilt, wurden, aus den Messungen hervorgehend, die Dämpfungskonstanten $D_1 = 6 \text{ kHz}$ (negativer Sprung) und $D_g = 10 \text{ kHz}$ (positiver Sprung) gefunden.

Zunächst wurde in den Flüssigdruckraum ein feststehender Einsatz eingebracht, der den Flüssigraum auf einen Durchmesser von 1 mm begrenzte. Dies führte zu dem Ergebnis, das in Abbildung 1.18 zu sehen ist.

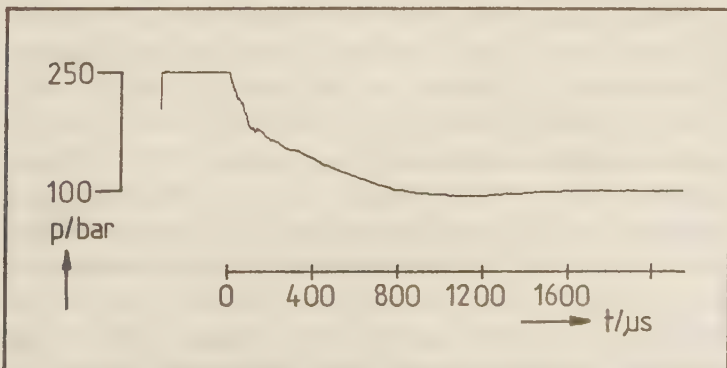


Abb. 1.18: strömungsbedingter Druckabfall

Sämtliche Schwingungseigenschaften sind verschwunden, jedoch ist der Druckabfall dadurch, daß nur noch Strömung durch einen vergleichsweise kleinen Durchmesser von 1 mm stattfinden kann, sehr langsam geworden. Dies entspricht dem Kriechfall 4 in Abbildung 1.17.

Eine verbesserte Lösung eines Flüssigraumeinsatzteils zeigt Abbildung 1.19, worin auch die Positionen von Berstmembran und elastischer Membran zu erkennen sind.

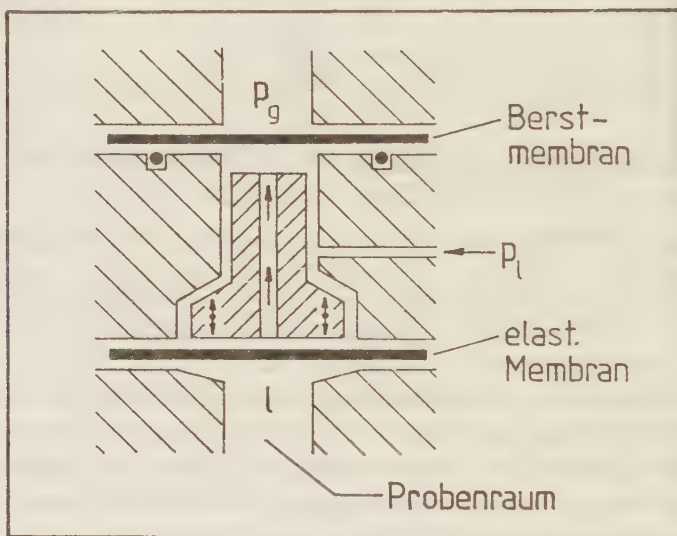


Abb. 1.19: optimiertes Flüssigdruckraumeinsatzteil

Das Einsatzteil paßt durch seine äußere Form (ein PVC-Stück mit einer inneren Bohrung von 1,2 mm Durchmesser) genau in den Flüssigdruckraum, sitzt in diesem jedoch nicht starr fest, sondern hat ein gewisses Spiel in senkrechter Richtung. Erste Versuche ergaben eine Druckcharakteristik, wie sie in Abbildung 1.20 gezeigt ist. Man erkennt einen schnellen Druckabfall und ein gewisses Unterschwingen des Drucks, bevor sich ein stabiler Enddruck einstellt, exakt in der Weise wie es für Fall 2 in Abbildung 1.17 errechnet wurde. Offenbar bewegt sich das beschriebene Einsatzteil beim Drucksprung bis zu seinem Anstoßen an die Autoklaveninnenwand (siehe Abbildung 1.19) mit dem sich expandierenden Flüssigdruckmedium in Richtung des Gasraums mit, was den schnellen Druckabfall erklärt. Nach dem Feststecken des Einsatzes ist nur noch eine Strömung durch die kleine Innenbohrung möglich, was Druckschwingungen weitgehend verhindert.

Es gelang, den beschriebenen Einsatz soweit zu optimieren, daß sowohl ein

schneller Druckabfall gewährleistet bleibt, als auch alle Schwingungen unterdrückt werden. Dieser aperiodische Grenzfall (Teil 3 in Abbildung 1.17) ist in Abbildung 1.21 gezeigt.

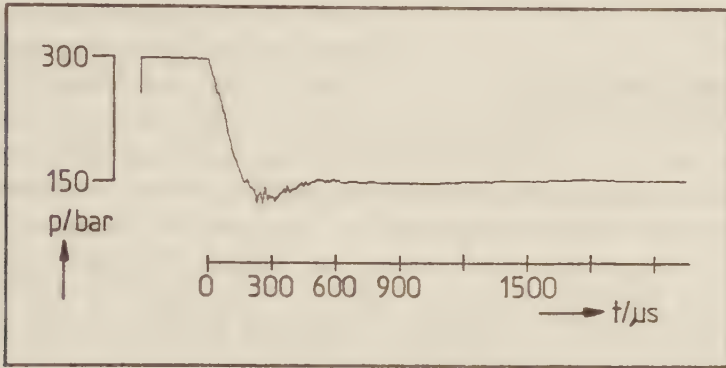


Abb. 1.20: verbesserte Drucksprungcharakteristik

Die Zeitkonstante für den Druckabfall betrug hier, wie auch schon beim Normaldrucksprungautoklaven, etwa 100 μ sec.

Es wurden bis hierher Sprünge auf verschiedenste Enddrücke gezeigt, um die Anwendbarkeit für Relaxationen in einem weiten Druckbereich zu demonstrieren. Allerdings ist das beschriebene Einsatzteil, bedingt durch seine Funktion als eine Art Rückschlagventil und wegen des weichen Materials PVC, das gewählt wurde, um eine möglichst geringe bewegte Masse zu erzeugen, recht verschleißanfällig. Die optimale Sprungcharakteristik der Abbildung 1.21 verändert sich nach einigen Sprüngen immer mehr zu der in Abbildung 1.20 dargestellten. Um ein ständiges Nacharbeiten des Einsatzes und damit eine komplette Demontage des Autoklaven zu vermeiden, wurde

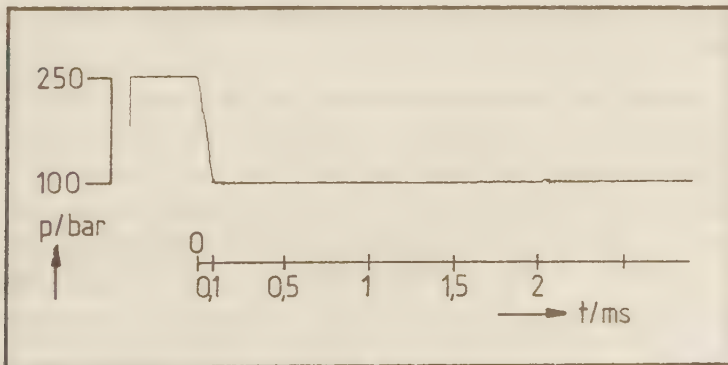


Abb. 1.21: optimale Drucksprungcharakteristik

eine Druckabfallcharakteristik, in der der Druck nach einem Unterschwingen nach etwa 400-500 μsec stabil ist, als für die folgenden Versuche ausreichend angenommen.

b) positiver Drucksprung

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, war es durch eine besondere, flexible Dichtkonstruktion der Berstmembran möglich, im gleichen Autoklaven auch positive Drucksprünge durchzuführen. Da in diesem Fall beide Druckräume mit Gasdruck versorgt werden mußten und sich die Druckwelle nach dem Reißen der Berstmembran zunächst nach unten fortpflanzt, war die Verwendung eines besonderen Einsatzteils, ähnlich der Konstruktion für den negativen Drucksprung, nicht möglich. Die Drucksprungamplitude erreichte, da in unterem und oberem Druckraum mit einem Medium hoher Kompressibilität gearbeitet wurde, nur noch eine Höhe von etwa 100 bar. Die genauen Druckabsprung- und Sprungendwerte können an den Heise-Manometern abgelesen oder einer Druckkalibrierung der Piezokristallsonde entnommen werden. Einen typischen Fall für einen positiven Sprung unter erhöhtem Druck zeigt Abbildung 1.22.

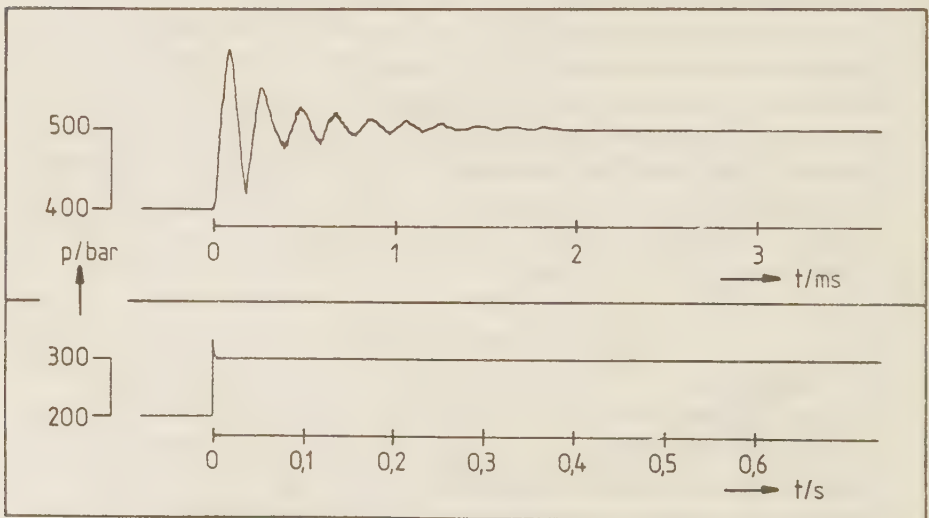


Abb. 1.22: Sprungcharakteristik für einen positiven Differenzdrucksprung
In der Abbildung sind wieder die typischen anfänglichen Schwingungen um

den Druckendwert zu erkennen, jedoch im Vergleich zu einem negativen Sprung mit einer etwas höheren Frequenz von etwa $\omega_e = 5$ kHz. Die Schwingungen dauern etwa 1 bis 1,5 ms an, danach ist der Druck über einen langen Zeitraum stabil. Die Abbildung zeigt zwei verschiedene Sprünge mit sehr unterschiedlichen Zeitaufösungen. Es ist hierbei wichtig, den Gasdruck im oberen Raum sehr langsam bis zum Zerreißen der Berstmembran zu erhöhen und die Gasversorgung danach sofort abzustellen. Nur so kann ein Ansteigen des Enddrucks im Langzeitbereich durch ein fortgesetztes Überströmen von Druckmedium verhindert werden (siehe unterer Teil von Abbildung 1.22).

Wegen der schlechteren Zeitauföslung im Vergleich zum negativen Drucksprung kann der positive Sprung nur bei Reaktionen mit etwas höheren Relaxationszeiten eingesetzt werden. Weitere Maßnahmen zur Verbesserung der Sprungcharakteristik beim Gas/Gas-Sprung wurden nicht vorgenommen, jedoch ist das obere Gasraumeinsatzteil bereits für die Aufnahme von schalldämpfenden Zwischeneinsätzen, ähnlich den Schalldämpferkonstruktionen bei Schußwaffen, vorbereitet.

1.9 Abschließende Betrachtungen

Die Bedeutung der Drucksprungverfahren in Bezug auf die Relaxationsmethoden wurde bereits in Kapitel 1.1 diskutiert. Hierbei ist die Berstmembranmethode innerhalb der Druckrelaxationen die schnellste mit einem nicht zu hohen mechanisch-apparativen Aufwand. Wie ordnet sich nun die hier vorgestellte Meßzelle in die Familie der bereits existierenden Apparaturen ein?

Sie erlaubt Sprünge nahe der theoretischen Zeitauföslung in einem weiten Absolutdruckbereich mit positiver und negativer Amplitude, was bisher nach dem Berstmembranprinzip noch nicht möglich war. Die Sprungamplitude kann hierbei variabel gestaltet werden, obwohl im Rahmen dieser Arbeit nur Sprünge von 150 bar durchgeführt wurden.

Auch eine von Heremans et al. /23/ benutzte Meßzelle erlaubte schnelle Sprünge im erhöhten Druckbereich. Jedoch waren bei der angewendeten Methode nur negative Sprünge möglich, und auch hier fanden sich Druckvibrationen, die bis zu einigen Millisekunden andauern konnten und durch

die schnelle Bewegung eines Stahlkolbens bedingt waren. Ein Vorteil der Heremans'schen Apparatur ist die hohe Versuchswiederholrate; es war möglich, eine ganze Serie von aufeinander folgenden Sprüngen durchzuführen, ohne den Absolutdruck ablassen zu müssen.

Bei dem hier vorgestellten Autoklaven muß die Meßzelle zum Einbau einer neuen Berstmembran teilweise geöffnet und der Meßdruck abgelassen werden. Der Zeitaufwand für das Auswechseln einer Membran beträgt je nach wieder einzustellendem Meßdruck jedoch nur etwa 5-10 Minuten, nach denen die Apparatur wieder meßbereit ist. Die höhere Zeitauflösung der Berstmembranzmethode rechtfertigt allerdings die nicht so günstige Versuchswiederholrate.

Sehr hohe Wiederholraten sind auch bei dem Normaldrucksprungautoklaven /16/ zu finden. Dies war durch die geschickte Verwendung eines Berstmembranstreifens möglich, der über eine Art Bajonettverschluß im Autoklavengrundkörper angedrückt wurde und nach dem Anheben des Andruckstempels leicht weitertransportiert werden konnte. Diese Methode ist für Hochdruckanwendungen jedoch nicht geeignet. Der Einbau einer Vorrichtung, ähnlich einer Filmtransportmechanik wie in einem Fotoapparat, mit einer Bedienung von außerhalb des Autoklaven wurde als zu kompliziert erachtet.

Die breite Anwendbarkeit der vorgestellten Meßzelle für Messungen bei statischem Druck (Korrelationsspektroskopie) sowie bei Drucksprüngen (Farbstoffrelaxationen und Streulichtmessungen an entmischenden flüssig/flüssig-Systemen) wird in den Kapiteln 2 und 3 bzw. 4 dieser Arbeit näher beschrieben.

2. Streulichtmessungen bei statischem Druck: Korrelationsspektroskopie

2.1 Einleitung

In optisch transparenten Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen werden seit einigen Jahren Transportkoeffizienten zunehmend mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gemessen /39-45/. Während herkömmliche Methoden die Aufbringung eines makroskopischen Gradienten, z.B. eines Konzentrationsgradienten in einer Diffusionszelle /46/, dessen zeitlicher Abbau beobachtet wird, erfordern, so bietet die Korrelationsspektroskopie hier eine Reihe von Vorteilen:

- das zu untersuchende Fluid liegt im makroskopischen thermodynamischen Gleichgewicht vor, wodurch Probleme wie Konvektion, Wandeffekte u.ä. vermieden werden,
- Transportkoeffizienten können ohne vorherige aufwendige Eichprozeduren berührungslos gemessen werden,
- eine Einzelmessung erfordert einen Zeitaufwand von nur einigen Minuten für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

Die meisten Messungen des binären Diffusionskoeffizienten mittels dynamischer Lichtstreuung wurden in der Nähe eines kritischen Punktes ausgeführt /47-53/. Hier liegen große und langsame Fluktuationen der thermodynamischen Zustandsgrößen vor. Dies führt zu einer hohen Streulichtintensität und einer großen charakteristischen Zeitkonstante für den Abbau-mechanismus der Fluktuationen, so daß mit einer Laserlichtquelle geringer Ausgangsleistung auch unter großen Streuwinkeln gearbeitet werden kann.

Um das dynamische Verhalten kritischer Phänomene zu untersuchen, wurden mit der in Kapitel 1 beschriebenen Hochdruckstreulichtzelle Messungen des binären Diffusionskoeffizienten in Funktion des Abstands vom kritischen Punkt durchgeführt. Als Abstandsparameter vom kritischen Punkt dient hier nicht nur die reduzierte Temperaturdifferenz, sondern auch die reduzierte Druckdifferenz. Bisher wurden nur sehr wenige Messungen von Transportkoeffizienten unter erhöhtem Druck durchgeführt /42,44,54,78/. Im folgenden werden die theoretischen Grundlagen, die Durchführung der Messungen und deren Auswertung dargestellt. Eine Diskussion der Fehlerquellen bei dem hier verwendeten Aufbau schließt sich an.

2.2 Allgemeine Streutheorie

Trifft auf ein nichtmagnetisches, nichtleitendes und nichtabsorbierendes Medium mit der mittleren Dielektrizitätszahl ϵ_0 Licht in Form einer ebenen Welle /49/

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega_0 t)} \quad (2.1)$$

mit dem Wellenvektor $k_0 = 2\pi n/\lambda_0$ und der Kreisfrequenz ω_0 , so wird nach der klassischen Elektrodynamik in den Molekülen des Mediums, aufgrund der Wechselwirkung des elektrischen Feldes der einfallenden Lichtwelle mit den Elektronenhüllen der Moleküle, ein Dipolmoment induziert, das mit der Kreisfrequenz ω_0 oszilliert, und zu Streustrahlung der gleichen Frequenz führt (quasielastische Streuung).

Ist das Streumedium optisch homogen, so löschen sich die Einzelbeiträge der verschiedenen Streuzentren an einem Beobachtungspunkt $\vec{R}$ durch Interferenz aus. Das Licht tritt ohne Streuung durch das Streumedium hindurch.

In kondensierten Medien ist der interatomare Abstand viel kleiner als die Lichtwellenlänge und das Streumedium kann als dielektrisches Kontinuum behandelt werden. Gibt es nun in einem Streuvolumen räumliche Fluktuationen der Dielektrizitätszahl ϵ , so mitteln sich die einzelnen Streubeiträge nicht mehr heraus, und es wird Licht auch in anderer als der Vorwärtsrichtung beobachtet.

Bereits 1910 leitete Einstein /55/ unter diesen Annahmen eine Beziehung für die mittlere Streulichtintensität ab. Er betrachtete ein Volumenelement $dV \ll \lambda^3$ mit sehr vielen Atomen, mit der Dichte $\rho_0 + \Delta\rho$ und der Dielektrizitätszahl $\epsilon_0 + (\partial\epsilon/\partial\rho) \cdot \Delta\rho$. Der durchschnittliche Beitrag zur Streuintensität am Ort $\vec{R}$ durch ein Volumenelement dV ergibt sich dann zu:

$$\langle dI_S \rangle = |dE_S|^2 = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \cdot \frac{|E_0|^2}{R^2} \cdot \left[\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right]^2 \cdot \langle (\Delta\rho(\vec{r}))^2 \rangle \cdot (dV)^2 \quad (2.2)$$

Unter Verwendung einer Beziehung für die mittlere quadratische Dichtefluktuations $\langle (\Delta\rho(\vec{r}))^2 \rangle$ aus der thermodynamischen Fluktuationstheorie

$$\langle (\Delta\rho(\vec{r}))^2 \rangle = \frac{\rho^2 k_B T \kappa_T}{dV} \quad (2.3)$$

folgt für die integrierte Form von Gleichung 2.2:

$$\langle I_s \rangle = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \cdot \frac{I_0}{R^2} \cdot \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right]^2 \cdot \rho^2 \cdot k_B \cdot T \cdot \kappa_T \cdot V \quad (2.4)$$

Hierbei bedeuten κ_T die isotherme Kompressibilität und V das gesamte Streuvolumen. Die Herleitung von Gleichung 2.4 beinhaltet die Annahme, daß Dichtefluktuationen in benachbarten Volumenelementen nicht korreliert sind und sich alle Beiträge der einzelnen Volumenelemente kohärent zu I_s addieren.

Nähert man sich einem kritischen Punkt, so divergiert die isotherme Kompressibilität, und somit steigt auch die Streuintensität sehr stark an. Dieser Effekt ist unter der Bezeichnung "kritische Opaleszenz" bekannt.

Die Größe der Fluktuationen der thermodynamischen Zustandsvariablen wächst bei Annäherung an den kritischen Punkt stark an. Die mittlere Größe einer Fluktuation, die Korrelationslänge ξ , übersteigt in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes die Wellenlänge des Lichts bei weitem, und kann sogar makroskopische Dimensionen annehmen. Einsteins Voraussetzung der unkorrelierten Volumenelemente hat hier keine Gültigkeit mehr. Experimentell wird nahe dem kritischen Punkt zudem eine starke Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität gefunden /41,53/.

Eine Erklärung dieser Effekte lieferten Ornstein und Zernike im Jahr 1914 /56/.

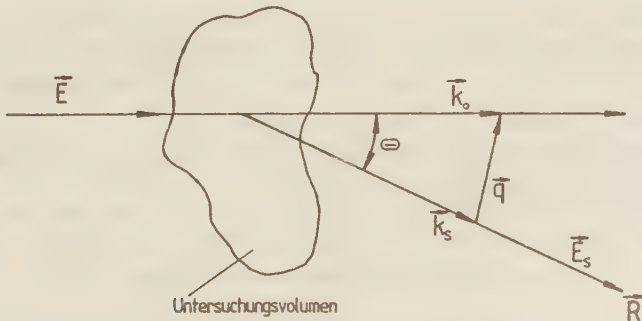


Abbildung 2.1: Streugeometrie

Sie modifizierten die Einstein'sche Streugleichung 2.4 unter Einbeziehung der Korrelationslänge ξ und des Betrags des Streuvektors $\vec{q}$ zu /49/:

$$\langle I_S \rangle = \frac{\kappa^2}{\lambda_0^4} \cdot \frac{I_0}{R^2} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \cdot \rho^2 \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{\kappa_T}{1 + q^2 \xi^2} \cdot V \quad (2.5)$$

Die Bedeutung des Streuvektors $\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_S$ ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Wellenlänge des einfallenden Lichts ändert sich bei einem quasi-elastischen Streuprozess kaum, so daß $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_S|$ gilt. Die Größe q läßt sich aus der Streugeometrie bestimmen zu

$$q = |\vec{q}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}_S| \approx 2|\vec{k}_0| \cdot \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.6)$$

wobei θ der Streuwinkel ist.

Man erkennt, daß für den Grenzfall $q \cdot \xi \ll 1$ Gleichung 2.5 in die Einstein'sche Gleichung übergeht, d.h. die Streulichtintensität divergiert mit der gleichen Charakteristik wie die isotherme Kompressibilität κ_T . Im Fall von nahkritischen Messungen kompliziert sich dies durch ein exponentiell divergentes Verhalten der Korrelationslänge ξ /51/. Es ist notwendig, hier zwischen mindestens zwei Grenzfällen zu unterscheiden:

$q \cdot \xi \ll 1$	hydrodynamischer Bereich,
$q \cdot \xi \geq 1$	nichthydrodynamischer oder kritischer Bereich.

Im hydrodynamischen Bereich ($q \cdot \xi \ll 1$) gelten die analytischen Ansätze der Thermodynamik. Sie versagen umso mehr, je weiter man in den kritischen Bereich ($q \cdot \xi \geq 1$), durch Messungen nahe am kritischen Punkt (großes ξ) oder unter großem Streuwinkel (großes q), eindringt.

Im kritischen Bereich gelten für die thermodynamischen Zustandsgrößen $f(\epsilon)$ einfache Potenzansätze der Form /41/

$$f(\epsilon) = f_0(\epsilon)^x \cdot (1 + f_1 \cdot \epsilon^y + \dots) \quad [y > 0] \quad (2.7)$$

mit

$$\epsilon \equiv \frac{|T - T_C|}{T_C}$$

Die Größe x ist hierbei ein kritischer Exponent, der der Definitionsgleichung

$$x \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon} \quad (2.8)$$

gehört. Zwischen den verschiedenen kritischen Exponenten unterschiedlicher Zustandsgrößen bestehen Zusammenhänge in Form von Ungleichungen.

2.3 Streulichtspektren in Kontinua

Wie bereits in Kapitel 2.2 gezeigt, entsteht Streulicht aufgrund von statistischen Schwankungen der lokalen Dielektizitätszahl, $\epsilon(\vec{r}, t)$. Diese Schwankungen sind die Folge von Fluktuationen in den lokalen thermodynamischen Größen wie Druck, Konzentration und Temperatur durch die zufällige thermische Bewegung der Moleküle in einem Fluid.

Mit diesen Voraussetzungen leiteten Mountain und Deutch 1969 eine Beziehung für das Streulichtspektrum eines binären Gemischs ab /57/.

Es gilt für die Intensität des gestreuten Lichts:

$$I(\vec{R}, \vec{q}, \omega) \sim S(\vec{q}, \omega)$$

$S(\vec{q}, \omega)$ ist die spektrale Dichtefunktion und wird auch dynamischer Strukturfaktor genannt.

Bringt man die Fluktuationen der lokalen relativen Dielektrizitätszahl in formelmäßigen Zusammenhang mit denen der thermodynamischen Größen, so erhält man das totale Differential:

$$\delta\epsilon(\vec{r}, t) = \left[\frac{\partial\epsilon}{\partial p} \right]_{T,c} \cdot \delta p(\vec{r}, t) + \left[\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right]_{p,c} \cdot \delta T(\vec{r}, t) + \left[\frac{\partial\epsilon}{\partial c} \right]_{T,p} \cdot \delta c(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

$c(\vec{r})$ ist hier allgemein im Sinne einer lokalen Teilchenkonzentration (lokaler Molenbruch) zu verstehen. Mountain und Deutch benutzten zur Bestimmung der Beiträge der einzelnen Terme in Gleichung 2.9 zur spektralen Dichte die linearisierten Gleichungen der Hydrodynamik.

Das so berechnete Spektrum besteht aus drei Komponenten: der frequenzverschobenen Rayleighkomponente und zwei symmetrisch frequenzverschobenen Brillouinkomponenten. Die vollständige spektrale Dichtefunktion ist in Anhang B angegeben.

Die beiden Brillouinlinien liegen bei den Frequenzen $\omega_1 = c_0 \cdot q$ (Stokes) und $\omega_2 = -c_0 \cdot q$ (Antistokes) und besitzen die Form von Lorentzfunktionen:

$$\frac{r \cdot q^2}{(r \cdot q^2)^2 + (\omega + c_0 \cdot q^2)^2} \quad \text{und} \quad \frac{r \cdot q^2}{(r \cdot q^2)^2 + (\omega - c_0 \cdot q^2)^2} \quad .$$

Hierbei bedeutet r die Halbwertsbreite der Peaks. Das frequenzverschobene Doublet entsteht durch Druckfluktuationen bei konstanter Entropie, die sich mit der Schallgeschwindigkeit

$$c_0 = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{S,c} \right]^{1/2}$$

ausbreiten. Diese Linien sind durch dissipative Prozesse verbreitert, die zur Schallabsorption führen. Da Druckfluktuationen um mehrere Größenordnungen schneller abklingen als Temperatur- oder Konzentrationsfluktuationen, bleiben sie im weiteren unberücksichtigt.

Die zentralen Rayleighlinien sind eine Überlagerung aus Entropie- (Temperatur-) Fluktuationen bei konstantem Druck und Konzentrationsfluktuationen.

Die gekoppelten Effekte zwischen Energietransport und Diffusion, die in binären Mischungen zu finden sind, haben ebenfalls Einfluß auf die Struktur der Rayleighlinien. Diese Effekte sind in der Nichtgleichgewichtsthermodynamik als Dufour-Effekt (ein Konzentrationsgradient bewirkt einen Wärmefluß), und Soret-Effekt (ein Temperaturgradient bewirkt einen Diffusionsstrom) bekannt. Diese Effekte sind sehr klein und werden im weiteren als vernachlässigbar angesehen.

Schließt man Druckfluktuationen von der Betrachtung aus und nimmt den Grenzfall eines verschwindend kleinen Thermodiffusionsfaktors k_T (keine Wechselwirkung zwischen Wärmeleitung und Diffusion) an, so besteht die zentrale Rayleighlinie aus einer Überlagerung von zwei Lorentzlinien, deren Halbwertsbreiten dem Diffusionskoeffizienten D und der Temperaturleitfähigkeit a proportional sind:

$$S(\vec{q}, \omega) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 \cdot \left[\frac{k_B \cdot T_0}{(\partial \mu / \partial c)_{p,T}} \right] \cdot \left[\frac{D_{12} \cdot q^2}{(D_{12} \cdot q^2)^2 + \omega^2} \right] \\ + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{p,c}^2 \cdot \left[\frac{k_B \cdot T_0}{c_p} \right] \cdot \left[\frac{a \cdot q^2}{(a \cdot q^2)^2 + \omega^2} \right] \quad (2.10)$$

In der Regel gilt für binäre flüssige Gemische, daß sich Temperaturleitfähigkeit und Diffusionskoeffizient um 1 bis 2 Größenordnungen unterscheiden, so daß $a \gg D_{12} / 45$. So findet man im Streulichtspektrum die Lorentzlinie, die aufgrund von Konzentrationsfluktuationen entsteht, als schmalen Peak auf einer wesentlich breiteren Linie, deren Ursprung die Temperaturfluktuationen sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur Effekte durch Konzentrationsfluktuationen betrachtet werden. Gleichung 2.10 reduziert sich also zu:

$$S(\vec{q}, \omega) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 \cdot \langle |\delta c|^2 \rangle \cdot \left[\frac{D_{12} \cdot q^2}{(D_{12} \cdot q^2)^2 + \omega^2} \right] \quad (2.11)$$

Hierbei ist die mittlere quadratische Konzentrationsschwankung $\langle |\delta c|^2 \rangle$ gegeben durch /39/

$$\langle |\delta c|^2 \rangle = \frac{k_B \cdot T_0}{(\partial \mu / \partial c)_{p,T}} \quad ,$$

wobei für μ die Beziehung $\mu = \mu_1/M_1 - \mu_2/M_2$ gilt.

Man erkennt, daß die Amplitude des Streulichtsignals nach Gleichung 2.11 umso größer ist, je größer die mittleren Konzentrationsschwankungen werden. Eine drastische Vergrößerung von $\langle |\delta c|^2 \rangle$ findet man bei einer Annäherung an einen kritischen Punkt.

Aus der Lorentz-Lorenz Beziehung für eine ideale Mischung /58,59/

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \rho \cdot \left[w \cdot \frac{\alpha_A}{m_A} + (1-w) \cdot \frac{\alpha_B}{m_B} \right] \quad (2.12)$$

läßt sich der Vorfaktor $(\partial \epsilon / \partial c)_{p,T}$ durch Ableitung nach der Konzentration (hier als Massenbruch w) gewinnen. Hieraus ergibt sich, daß für einen bestimmten Molenbruch die Streulichtamplitude (und somit die Streulichtin-

tensität) proportional der Differenz der Brechungsindizes der Mischungs-
komponenten ist.

2.4 Die Autokorrelationsfunktion

Die Korrelationsfunktion einer sich zeitlich ändernden Größe $A(t)$ ist definiert durch /39/

$$G_A(\tau) = \langle A^*(t) \cdot A(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A^*(t) \cdot A(t+\tau) dt, \quad (2.13)$$

wobei A^* die zu $A(t)$ komplex konjugierte Größe ist, und T die Integrationszeit bedeutet, innerhalb derer der Mittelwert $\langle \dots \rangle$ gebildet wird. Die Korrelationsfunktion beschreibt demnach, inwieweit ein Funktionswert $A(t)$ zur Zeit t noch zu dem Wert der Funktion $A(t+\tau)$ zur Zeit $t+\tau$ in Beziehung steht, d.h. korreliert ist. Die Größe $G_A(\tau)$ in Gleichung 2.13 wird Autokorrelationsfunktion genannt, im Gegensatz zu der sogenannten Kreuzkorrelationsfunktion $G_{A,B}(\tau)$

$$G_{A,B}(\tau) = \langle A^*(t) \cdot B(t+\tau) \rangle.$$

In Abbildung 2.2 ist der Verlauf einer zeitlich schwankenden Größe, in diesem Fall der Streulichtintensität $I(t)$, dargestellt.

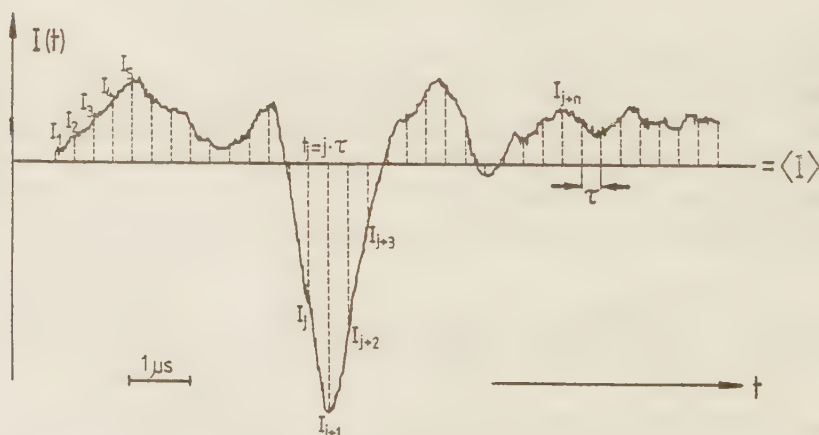


Abb. 2.2: zeitlich fluktuierende Streulichtintensität $I(t)$

Es handelt sich hier um die Aufzeichnung eines Streuintensitäts - Zeitverhaltens, wie es in den durchgeführten Messungen an einem binären flüs-

sigen System beobachtet wurde. Die Bildungsweise der Korrelationsfunktion nach Gleichung 2.13 wird in der Abbildung durch das Einzeichnen der aufeinander folgenden Meßwerte zu den Zeiten $t_1=t+\tau$, $t_2=t+2\tau$... $t_j=t+j\cdot\tau$ dargestellt.

Betrachtet man die Größe $A(t)$ zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t und $t+\tau$, so gilt im allgemeinen

$$A(t) \neq A(t+\tau)$$

Die Werte unterscheiden sich jedoch umso weniger je kleiner das Zeitintervall τ ist.

Für die Grenzfälle $\tau \rightarrow 0$ und $\tau \rightarrow \infty$ gilt:

$$\text{a) } \tau=0 : \quad \langle A^*(0) \cdot A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle \geq \langle A^*(0) \cdot A(\tau) \rangle ;$$

hier besitzt die Funktion einen Maximalwert.

$$\text{b) } \tau \rightarrow \infty : \quad \langle A^*(0) \cdot A(\infty) \rangle = \langle A^*(0) \rangle \cdot \langle A(\infty) \rangle = \langle A \rangle^2 ;$$

in diesem Fall weist die Funktion einen Minimalwert auf, da die Funktionswerte $A(0)$ und $A(\infty)$ als voneinander unabhängig angesehen werden können.

Die Autokorrelationsfunktion $G_A(\tau)$ fällt also von einem Maximalwert $\langle A^2 \rangle$ zum Zeitpunkt $t=0$ auf den quadratischen Mittelwert $\langle A \rangle^2$ der fluktuierenden Größe $A(t)$ ab.

Mit modernen digitalen Korrelatoren ist es seit einigen Jahren möglich, durch Ersetzen des Integrals in Gleichung 2.13 durch eine Summe, die Autokorrelationsfunktion nach dem Bildungsschema aus Abbildung 2.2 zu berechnen /42-45/.

Mit Hilfe des Wiener-Khintchine Theorems ist es jedoch auch möglich, die Zeit-Autokorrelationsfunktion der gestreuten elektrischen Feldstärke durch Fourier-Transformation aus dem Frequenzspektrum zu gewinnen /49/:

$$G_{E_S}^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot e^{i\omega\tau} \cdot S(\vec{q}, \omega) , \quad (2.15)$$

wobei

$$G_{E_S}^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \langle E_S^*(\vec{q}, 0) \cdot E_S(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle E_S^*(\vec{q}, t) \cdot E_S(\vec{q}, t+\tau) \rangle \quad (2.16)$$

die Autokorrelationsfunktion 1. Ordnung genannt wird.

Unter Verwendung von Gleichung 2.11 ergibt sich:

$$G_{E_S}^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 \cdot \langle |\delta c|^2 \rangle \cdot e^{-D_{12} q^2 \tau} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 \cdot \langle |\delta c|^2 \rangle \cdot e^{-\tau/\tau_c}, \quad (2.17)$$

mit

$$\tau_c = \frac{1}{D_{12} q^2} \quad (2.18)$$

τ_c steht hier für die typische Abklingzeit einer Fluktuation, sie wird auch Korrelationszeit genannt. Bei der schon weiter oben angesprochenen, monoton abklingenden Funktion handelt es sich also um eine Exponentialfunktion.

Es ist leicht zu erkennen, daß man sowohl aus der Messung der Halbwertsbreite $\Gamma = D_{12} \cdot q^2$ der Rayleighlinie im Frequenzspektrum, wie auch aus der Bestimmung der typischen Abklingzeit $\tau_c = 1/D_{12} q^2$ der Feldstärke-Autokorrelationsfunktion, die gleiche Information, nämlich den binären Diffusionskoeffizienten D_{12} erhält.

Es gilt:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_c}$$

Die Äquivalenz der beiden Darstellungsweisen ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

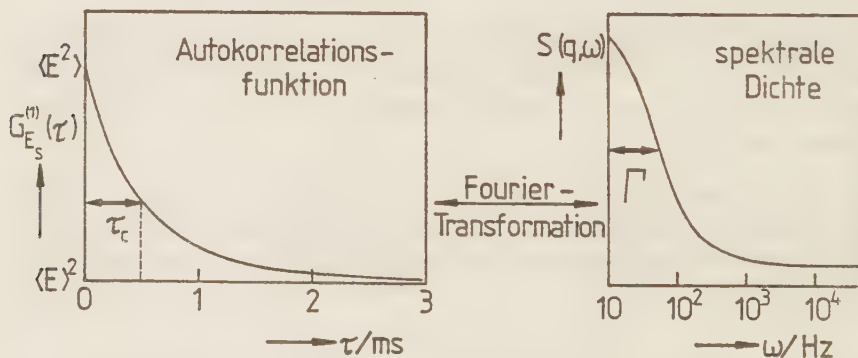


Abb 2.3: Äquivalenz der Darstellung Korrelationsfunktion-Streulichtspektrum

In der Regel ist es jedoch einfacher eine optimierende Rechneranpassung an eine Exponentialfunktion mit einer Fehlerbestimmung durchzuführen.

Da optische Detektoren statt der gestreuten Feldstärke deren Quadrat, die Intensität $I_S = E^* \cdot E$, registrieren (in der Regel wird der Photostrom einer Multipliierröhre gemessen), bedarf es der Definition der sogenannten Intensitätskorrelationsfunktion, auch Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung genannt:

$$G_{I_S}^{(2)}(\vec{q}, \tau) = \langle I_S(\vec{q}, t) \cdot I_S(\vec{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (2.19)$$

Unter der Voraussetzung, daß das an den Fluktuationen gestreute Licht eine Gaußverteilung aufweist, lassen sich die Autokorrelationsfunktionen 1. und 2. Ordnung zueinander in Beziehung setzen:

$$G^{(2)}(\tau) = |G^{(1)}(0)|^2 + |G^{(1)}(\tau)|^2 \quad (2.20)$$

Gleichung 2.20 ist als die Siegert-Beziehung bekannt /49/. Mit ihrer Hilfe ergibt sich unter Benutzung von Gleichung 2.17 die Korrelationsfunktion für die Streulichtintensität zu:

$$G_{I_S}^{(2)}(\tau) = A + B \cdot e^{-2\tau/\tau_c} \quad (2.21)$$

Die Konstante A beschreibt den kohärenten Untergrund, und B die Amplitude der sich ergebenden Exponentialfunktion.

Die hier beschriebene Weise der Streulichtdetektion ist die sogenannte Homodyn-Methode, bei der nur die Intensität des von der Probe gestreuten Lichtes gemessen wird.

Alternativ kann auch die sogenannte Heterodyn-Methode angewandt werden, bei der dem aus der Probe stammenden Streulicht vor der Registrierung durch einen Detektor Referenzlicht, etwa das von optischen Fenstern gestreute Laserlicht, das mit dem Streulicht interferenzfähig ist, überlagert wird. Diese Methode bietet den Vorteil, daß die Korrelationsfunktionen 1. und 2. Ordnung direkt proportional, und nicht quadratisch voneinander abhängig wie in Gleichung 2.20 sind, und es der Annahme eines Gauß'schen Strahlenfeldes nicht bedarf. Die Methode hat sich unter kleinen Streuwinkeln bei schwachen Streulichtsignalen bewährt.

Da im Rahmen dieser Arbeit Messungen bei großem Streuwinkel bei recht hoher Streulichtintensität durchgeführt werden sollen, ist der Homodyn-Methode der Vorzug zu geben.

2.5 Streulichtmessungen im kritischen Bereich

Trägt man die unter Benutzung von Gleichung 2.18 und 2.21 bestimmten Werte für den binären Diffusionskoeffizienten D_{12} doppelt logarithmisch gegen die reduzierte Temperatur ϵ auf, so sollte sich nach dem einfachen Potenzgesetz /51/

$$D_{12} = D_0 \cdot \epsilon^{\nu} \quad (2.22)$$

eine Gerade mit dem kritischen Exponenten ν als Steigung ergeben. Aus Messungen und auch durch Berechnungen am 3-dimensionalen Isingmodell ist dieser Exponent zu $\nu=0,63$ bekannt.

Für große Streuwinkel nahe am kritischen Punkt findet man jedoch eine zunehmende Abweichung der logarithmierten Meßwerte von einer Geraden, sowie eine zusätzliche q -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten /50,53/. Die Erklärung ergibt sich aus der Divergenz der Korrelationslänge ξ im kritischen Gebiet, so daß die Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts wie bei der Herleitung der Gleichungen der Hydrodynamik (z.B. Gleichung 2.18) nicht mehr gerechtfertigt ist.

Fixman und Botch führten im Jahr 1962 einen Term in die klassische Hydrodynamik ein, der die langreichweitigen Korrelationen beinhaltet /49/. Sie stellten fest, daß der Faktor q^2 in der Gleichung für die Linienbreite der Rayleighkomponente $r = D_{12} \cdot q^2$ (auch Landau-Placek Gleichung genannt) nur der erste Term einer Potenzreihe in q^2 ist und die Gleichung für große q zu

$$r = D_{12} \cdot q^2 \cdot (1 + C \cdot q^2 \cdot \xi^2) \quad (2.23)$$

modifiziert werden muß, worin ξ die Korrelationslänge ist. Gleichung 2.23 mit $C=1$ ist als die Fixman-Korrektur der Hydrodynamik bekannt. Sie geht für kleine ξ in die Landau-Placek Form 2.18 über.

Die Fixman-Botch Modifizierung der Landau-Placek Linienbreite entspricht hierbei der Ornstein-Zernike Korrektur der Einstein'schen Intensitätsgleichung durch Einbeziehung nichtlinearer Terme in den klassischen Gleichungen der Thermodynamik.

Um eine allgemeine Gleichung für die Rayleigh-Linienbreite für jeden Wert von $q \cdot \xi$ zu erhalten, stellte Kawasaki im Jahr 1970 das mode-mode-coupling Konzept vor. Liegt z.B. eine Störung des Gleichgewichts durch eine Konzentrationsfluktuation vor, so kann diese nicht nur durch einen Diffusionsstrom (viskoser Mode), sondern auch durch andere Moden abgebaut werden. Es ergibt sich ein Formalismus, in dem die Transportmoden (viskoser

Fluß, Wärmeleitung, Schallabsorption) miteinander nichtlinear gekoppelt sind und so die Gleichgewichtsstörungen in einem Fluid quasi durch ein Hin- und Herspringen zwischen den verschiedenen Transportmoden abgebaut werden können /60/.

Das Ergebnis dieses Formalismus ist die sogenannte Kawasaki-Formel für die spektrale Breite der zentralen Rayleighlinie /50/

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_c} = \frac{k_B \cdot T}{8\pi\eta^*} \cdot \left[x + x^3 + (1-x^4) \arctan \frac{1}{x} \right], \quad (2.24)$$

worin $x=1/q \cdot \xi$ und η^* ($\eta^* \approx \eta_S$) der Hochfrequenzanteil der Viskosität sind.

Man erkennt, daß folgende Grenzfälle existieren:

$$q \cdot \xi \ll 1 \quad : \quad \Gamma = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta^* \xi} \cdot q^2 \equiv D_{12} \cdot q^2, \quad \text{Landau-Placek Gleichung}$$

$$q \cdot \xi \leq 1 \quad : \quad \Gamma = D_{12} \cdot q^2 \cdot \left(1 + \frac{3}{5} q^2 \cdot \xi^2\right), \quad \text{Fixman-Botch Form}$$

$$q \cdot \xi > 1 \quad : \quad \Gamma = \frac{k_B \cdot T}{16\pi\eta^*} \cdot q^3, \quad \text{Kadanoff-Swift}$$

Die Konstante C, die Fixman und Botch zu 1 annahmen, bekommt in der Kawasaki'schen Herleitung den Wert 3/5.

Es wird weiterhin angenommen, daß selbst sehr nahe T_c , wo die Konzentrationsfluktuationen stark korreliert sind, sich diese nach einem exponentiellen Gesetz abbauen. Experimentell konnten nur sehr kleine Abweichungen von einem exponentiellen Relaxationsverhalten festgestellt werden /48/.

Die Gleichung für den Grenzfall $q \cdot \xi \ll 1$ enthält die Definition des binären Diffusionskoeffizienten nach Kawasaki /61/:

$$D_{12} \equiv \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta\xi} \quad . \quad (2.25)$$

Durch die vollständige Analogie zur Stokes-Einstein Gleichung für D_{12} kann die Korrelationslänge ξ als eine Art Radius für ein diffuses Tröpfchen angesehen werden.

Die Kawasaki-Formel in der obigen Form 2.24 gilt nur für den singulären Teil des Transportkoeffizienten, d.h. für den Anteil der bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen Null geht.

In der neueren Literatur ist es üblich, Transportkoeffizienten in einen singulären kritischen und einen Hintergrundterm aufzuspalten. Im Fall des Diffusionskoeffizienten gilt dann:

$$D_{12} = D_{12}^C + D_{12}^B$$

Saad et al. benutzten diesen Ansatz, um Abweichungen von der Geradenform in der doppelt logarithmischen Auftragung von D_{12} auch im hydrodynamischen Regime zu erklären /54/.

2.6 Versuchsaufbau

Der hier verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.4 schematisch skizziert, er unterscheidet sich in einigen Details von dem in Kapitel 1 beschriebenen Standardversuchsaufbau.

Anstelle der Hochdruck-Quecksilberdampfampe wurde ein 25 mW He/Ne Laser (Siemens, Modell LGK 7626) als Lichtquelle verwendet, so daß die Benutzung des Monochromator-Linsensystems nicht mehr notwendig ist. Laser und Hochdruckmeßzelle werden so ausgerichtet, daß der Lichtstrahl mittig durch Einlaß- und Transmissionsfenster hindurchtritt, um hinter dem Autoklaven durch eine mattschwarze Pappscheibe reflexionsfrei aufgefangen zu werden. Die richtige Justierung ist erreicht, wenn sowohl in Vorwärtsrichtung an der schwarzen Scheibe, wie auch in Rückwärtsrichtung an der Laserfrontplatte keinerlei Lichtreflexe durch Reflexion des Lichtstrahls an den Saphirfenstern, außer Spiegelung in sich selbst, zu erkennen sind.

Der Streuwinkel und das Streuvolumen, aus dem das gestreute Licht erfaßt wird, werden durch zwei Lochblenden festgelegt. Die beiden Lochblenden mit je ca. 1 mm Blendenöffnung sind in einem Abstand von 45 cm auf einer mikrooptischen Schiene befestigt und werden direkt vor dem Streulichtfenster unter einem Winkel von 90° zur Richtung des durchgehenden Laserstrahls angebracht. Da keine feinmechanische Verstelleinheit zur exakten Winkелеinstellung benutzt werden konnte, ergibt sich bei der Winkel festlegung ein gewisser Fehler, dessen Auswirkung auf das Meßergebnis in Kapitel 2.11 diskutiert wird. Um das von der Probe stammende Streulicht vor der Überlagerung durch Fremdlicht zu schützen, sind zwischen den Lochblenden und dem Photomultiplier (PMT), welcher auf einem schweren Photostativ montiert ist, schwarze Hülsen angebracht.

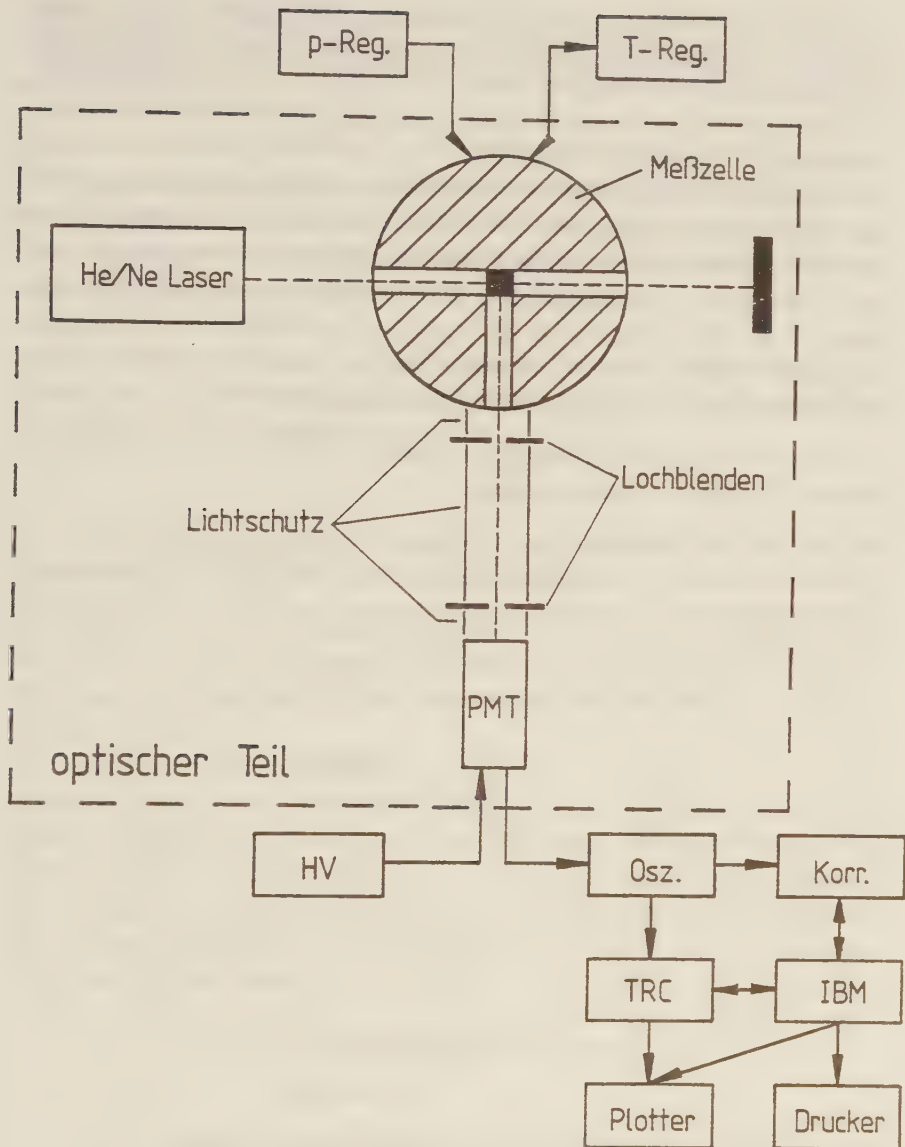


Abb. 2.4: Schema des Versuchsaufbaus

Die Multipliierröhre wurde mit einer Dynodenspannung von 1000 V an einer stabilisierten Hochspannungsversorgung (HV) betrieben. Die Photospannung des Multipliers, deren Modulation die Fluktuationen des Streulichts repräsentiert, wird auf den Eingang eines Differenzverstärkers des Oszillo-

graphen Osz geleitet, um den Gleichspannungsanteil des Signals kompensieren zu können. Das so aufbereitete Meßsignal gelangt in den Eingang des Iwatsu-Signalanalysators (Modell SM-2100B) zur Weiterverarbeitung. Alternativ kann das Intensitäts-Zeitsignal auch durch einen Transientenrecorder (TRC) aufgezeichnet werden.

Die von dem Signalanalysator berechneten Autokorrelationsfunktionen werden über einen IEC-Bus von einem IBM-XT Tischrechner ausgelesen und durch eine automatische Datenanpassung ausgewertet. Die Ergebnisse können auf einem Drucker ausgedruckt und mittels eines Plotters graphisch dargestellt werden. Weiterhin ist auch der Transientenrecorder mit dem Rechner elektronisch gekoppelt, so daß sich auch hier die Möglichkeit der Weiterverarbeitung der Originalmeßdaten $I(t)$ ergibt.

Die Druck- und Temperaturregelung, sowie deren Messung, entspricht der bereits in Kapitel 1 beschriebenen.

Um die optische Meßeinheit auf Schwingungsfreiheit, sowie den Laser auf Intensitätsstabilität zu überprüfen, wurde die Meßzelle mit reinem Wasser gefüllt und die Autokorrelationsfunktion bestimmt, die in Abbildung 2.5 zu sehen ist.

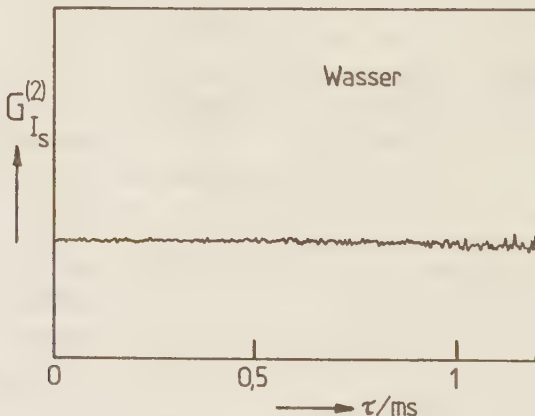


Abb. 2.5: Korrelationsfunktion aus Streuung an Wasser

Der erfaßte Zeitbereich entspricht dem in den späteren Messungen verwendeten. Die hier schon aufbereitete Intensitätskorrelationsfunktion (eine nähere Beschreibung erfolgt in den nächsten beiden Kapiteln) zeigt eine waagerechte Linie. Hieraus kann man schließen, daß Auswirkungen durch Intensitätsschwankungen des Lasers oder eventuelle Vibrationen des Meßtisches auf die späteren Messungen nicht zu erwarten sind.

Alle verwendeten Meßsubstanzen waren vom Reinheitsgrad p.a., auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Das verwendete Wasser war doppelt destilliert.

Um die verwendeten Meßlösungen von Fremdkörpern (Staubteilchen u.ä.) zu befreien, wurden sie unmittelbar vor dem Einfüllen in die Meßzelle durch ein Millipore-Filter mit einer Porengröße von $0.5 \mu\text{m}$ gepreßt. Es ist wichtig, die Meßzelle vor der Verwendung durch häufiges Spülen mit destilliertem Wasser möglichst staubfrei zu präparieren.

Die in der Auswertung benötigten Brechungsindices der Lösungen wurden mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers bei der verwendeten Laserwellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

2.7 Der Signalanalysator

Im folgenden soll die Arbeitsweise des Iwatsu Signalanalysators (Typ SM 2100B) kurz erläutert werden, da sich hierdurch Effekte ergeben, deren Kenntnis für die weitere rechnerische Aufarbeitung der Meßkurven von Bedeutung sind.

Es wurde grundsätzlich bei der höchstmöglichen Frequenz, d.h. mit einer Samplettime von $2,44 \mu\text{s}$, bei 1 kbyte Datentiefe, gearbeitet. Das zum Analysator gelangende, analoge Intensitäts-Zeitsignal $I(t)$ wird zunächst bei der vorgegebenen Aufzeichnungsfrequenz in digitale Werte von 12 bit Auflösung umgewandelt und dann in die 1024 Speicherzellen eingeschrieben. Die arithmetische Prozedur zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ läßt sich wie folgt darstellen /62/:

$$G(\tau) = F^{-1} [F(k) \cdot F^*(k)] \quad ,$$

wobei

- $F^*(k)$: konjugiert komplexer Fourierkoeffizient in k-ter Ordnung, berechnet aus den $I(t)$ -Daten,
- $F(k)$: Fourierkoeffizient in k-ter Ordnung,
- $F^{-1}[\dots]$: inverse Fouriertransformation der Daten in [...].

Die eckigen Klammern [...] stehen für die Berechnung der spektralen Dichtefunktion als Fouriertransformation der originalen Intensitäts-Zeit-Daten /63/ nach der Gleichung

$$S(\omega) = \left\langle \left(\int I_S(t) \cdot e^{i\omega t} \cdot dt \right)^2 \right\rangle$$

Hierbei bezeichnen die Klammern <...> einen zeitlichen Mittelwert. Bei den vorliegenden Messungen wurde jeweils über 1000 Läufe der vorgegebenen Datentiefe gemittelt.

Aus der spektralen Dichtefunktion $S(\omega)$ wird durch die Fourierinversion F^{-1} [...] die Intensitätskorrelationsfunktion bestimmt, was gleichbedeutend mit der Anwendung des Wiener-Khintchine Theorems (Gleichung 2.15) ist.

Eine nach diesem Formalismus berechnete Autokorrelationsfunktion ist in Abbildung 2.6 gezeigt, in der Form, wie sie vom Signalanalysator geliefert wird.

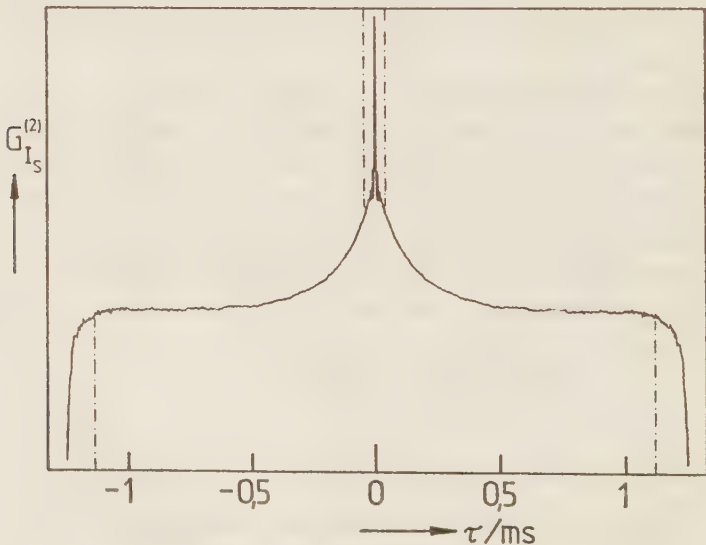


Abb. 2.6: Autokorrelationsfunktion aus Signalanalysator

Es ist zu erkennen, daß der zeitliche Ursprung $\tau=0$ der Funktion hier in der Mitte der Darstellung liegt und sich bei negativen Korrelationszeiten eine Exponentialfunktion ergibt, die zu der im positiven Zeitbereich sym-

metrisch ist.

Der Peak in der Mitte der Funktion (bei $\tau=0$) stellt zum einen das Signal, das durch Wärmeleitung hervorgerufen wird, dar, ist im wesentlichen aber auf das sogenannte shot noise zurückzuführen. Dies hat seinen Ursprung in rein statistischen Ereignissen an der Kathodenoberfläche des Photomultipliers. Die senkrechten, gestrichelten Linien im Mittelteil von Abbildung 2.6 deuten an, daß der dazwischenliegende Bereich, da er nicht zum gewünschten Meßsignal gehört, in der späteren Auswertung verworfen werden soll.

In den Randbereichen von Abbildung 2.6 sieht man, daß nach dem Zulaufen der Autokorrelationsfunktion auf einen konstanten Untergrund, die berechnete Funktion stark nach unten abknickt. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß der Signalanalysator im batch-Betrieb arbeitet. Dies bedeutet, daß durch die Fouriertransformation eines endlichen Datensatzes (hier 1 kbyte) im Frequenzspektrum Anteile auftauchen, die als Abschneideeffekte zu interpretieren sind und somit nicht zum wirklichen Spektrum gehören. Eine weitere Fourierinversion führt dann zu Randeffekten wie sie in der obigen Abbildung zu erkennen sind. Zwar enthält der Funktionsalgorithmus des Signalanalysators eine Möglichkeit, solche Randeffekte zu unterdrücken, diese hat sich jedoch als völlig unzureichend erwiesen. In der weiteren rechnerischen Aufarbeitung werden somit die Wertebereiche jenseits der äußeren gestrichelten Linien in Abbildung 2.6 zu hohen (negativen wie positiven) Korrelationszeiten hin verworfen.

Da der Signalanalysator über einen IEC-Bus mit einem IBM-XT Tischrechner verbunden ist, können die berechneten Korrelationsfunktionen, in der Form wie die der weiter oben gezeigten, zur weiteren automatischen Datenanpassung in den Computer eingelesen und abgespeichert werden. Die Methode der Datenanpassung, sowie das Verfahren zur Bestimmung der besten Korrelationszeit werden im nächsten Kapitel beschrieben.

2.8 Auswertung der Korrelationskurven

Durch die Datenkopplung des Iwatsu Signalanalysators mit einem IBM Rechner war es möglich, die Meßkurven einer automatischen Weiterverarbeitung zuzuführen. Zunächst mußte jedoch ein Programm erstellt werden, um den Analysator zu steuern, die Daten auslesen und auf Massenspeicher abspeichern und verwalten zu können. Das Flußdiagramm eines solchen Programms

ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

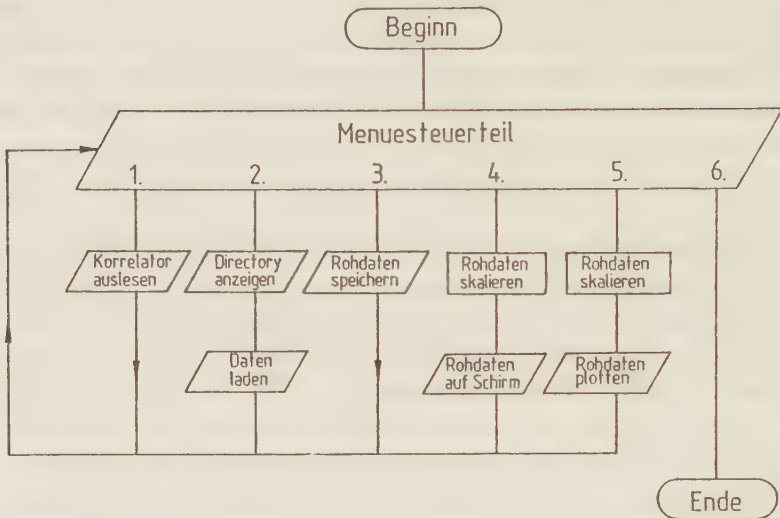


Abb. 2.7: Flußdiagramm des Steuerprogramms

Alle verwendeten Programme wurden in IBM-Basic geschrieben, Listings der Programme sind in Anhang C zu finden.

Das in Abbildung 2.7 schematisch dargestellte Programm "Korri" dient im wesentlichen der Datenübernahme in den Rechner, von wo aus die Originalkurven auf dem Bildschirm betrachtet und auf einem Plotter graphisch dargestellt werden können. Um die Meßkurven später einer rechnerischen Analyse zuführen zu können, werden sie auf Diskette abgespeichert.

Das eigentliche Auswertungsprogramm "iauswert" besteht aus zwei Teilen: einem Grundprogramm und einem Iterationsteil, in dem der optimale Meßkurvenuntergrund bestimmt werden kann (siehe Abbildung 2.8).

Der Ablauf des Auswertungsalgorithmus ist schematisch in den Abbildungen 2.9 und 2.10 wiedergegeben. Da die Flußdiagramme weitgehend selbsterklärend sind, sollen hier nur einige zusätzliche Erläuterungen gegeben werden.

Das Grundprogramm liest die abgespeicherten Originalmeßkurven von Diskette in den Rechner ein.

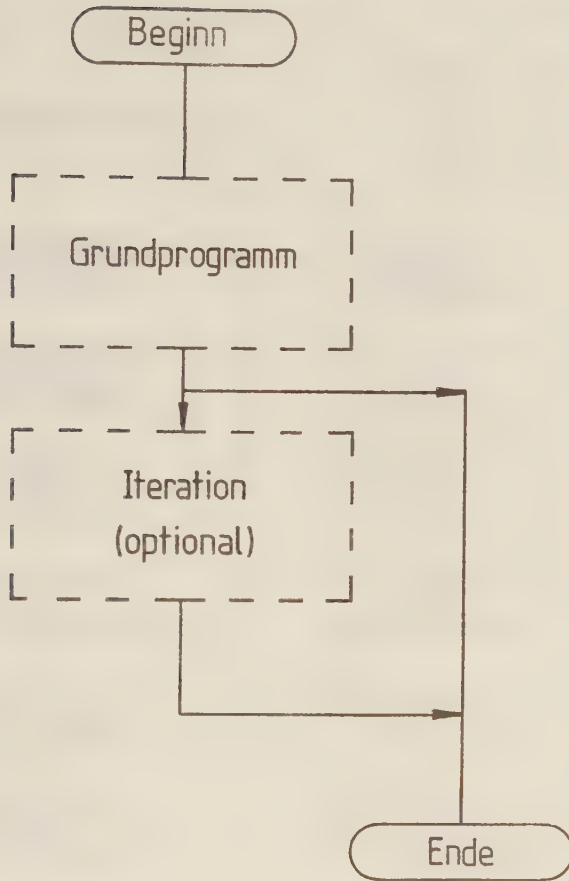


Abb. 2.8: Flußdiagramm des Auswerteprogramms

Um eine einzelne Exponentialkurve zu erhalten, werden die Meßwerte um den Ursprung $\tau=0$ gespiegelt und der Mittelwert aus den beiden Funktionsästen gebildet.

Um die bereits in Kapitel 2.7 erwähnten Randeffekte zu unterdrücken, werden die ersten 15 und die letzten 45 Meßpunkte verworfen. Die so aufbereitete Meßkurve wird auf eine Datenbreite von 8 bit umskaliert und auf dem Bildschirm abgebildet; sie kann auf Wunsch zusätzlich geplottet werden.

Als nächstes muß die Grundlinie festgelegt werden. Dazu können Markierungen in Form senkrechter Linien über die Meßkurve hinwegbewegt und so ein Bereich festgelegt werden, aus dem ein Startwert für die Grundlinienlage

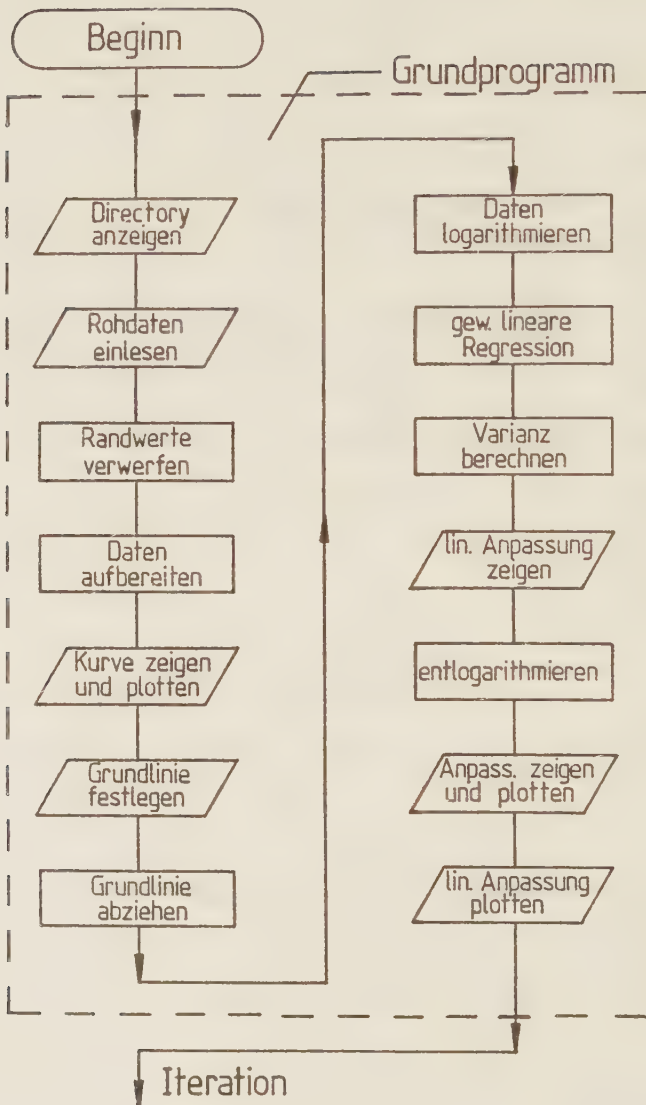


Abb. 2.9: Flußdiagramm des Grundprogramms

berechnet wird. Abbildung 2.11a verdeutlicht dies, die Grundlinie ist als waagerechter Strich zu erkennen.

Nach dem Abziehen der Grundlinie werden die Daten logarithmiert und einer gewichteten linearen Regression /64/ zugeführt.

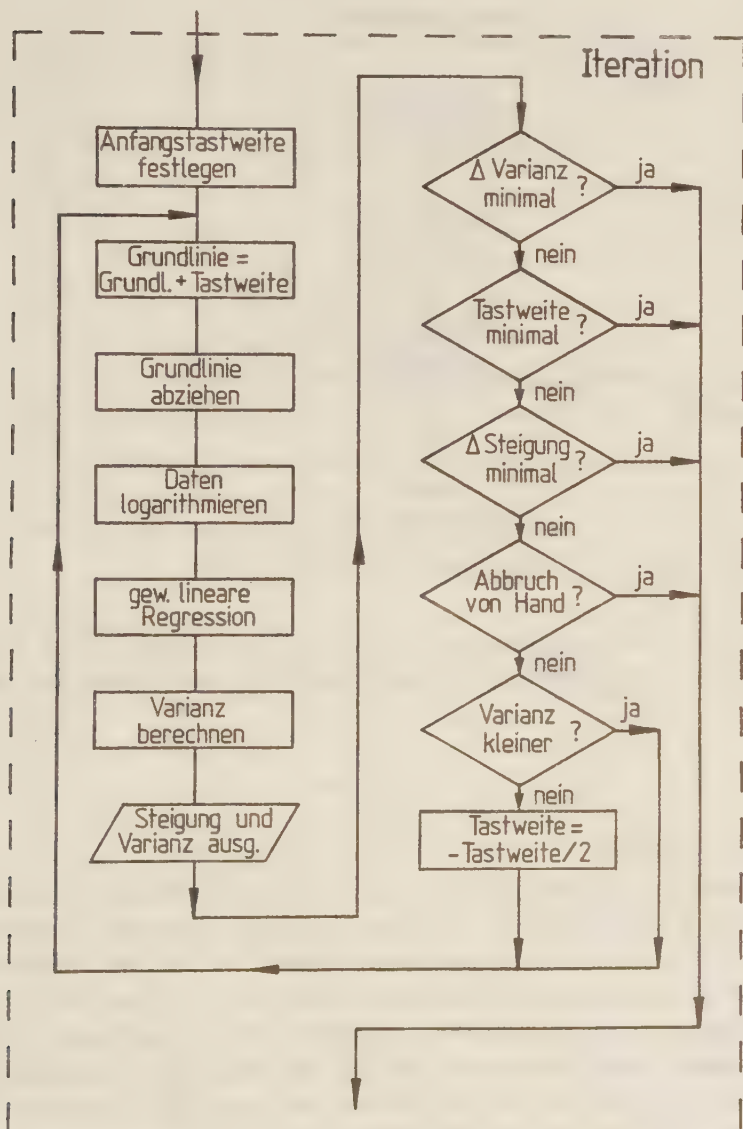


Abb. 2.10a: Flußdiagramm des Iterationsprogramms

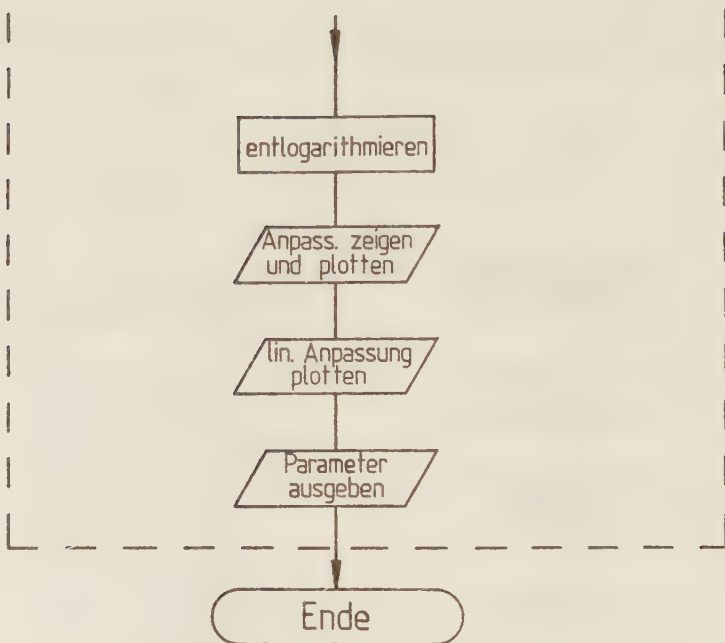


Abb. 2.10b: Flußdiagramm des Iterationsprogramms

Es wird hier keine normale Poissonwichtung der Daten gewählt /64/, statt dessen werden die Meßdaten mit einer logarithmischen Wichtung nach der Formel

$$s = \ln (x + \sqrt{x}) - \ln x$$

versehen. (x: Meßwert)

Das Ergebnis ist in Abbildung 2.11b zu sehen. Zur zusätzlichen Orientierung sind die Markierungen, mit deren Hilfe die Grundlinie festgelegt wurde, mit in die Zeichnung aufgenommen worden. Die aus den Parametern zurückgerechnete Exponentialkurve ist in Abbildung 2.11a dargestellt. Um die Fehlerbreite der hier ebenfalls ausgedruckten Korrelationszeit (TAUc) zu bestimmen, wurde diese einmal nach dem Verfahren der Fehlerfortpflanzung (SIG1) und auch aus der Reststreuung der Daten (SIG2) berechnet. Da der sich aus dem Prinzip der Fehlerfortpflanzung ergebende Fehler stets größer ist als der aus der Reststreuung berechnete, wurde nur der Fehler aus der Fehlerfortpflanzung in der weiteren Auswertung betrachtet.

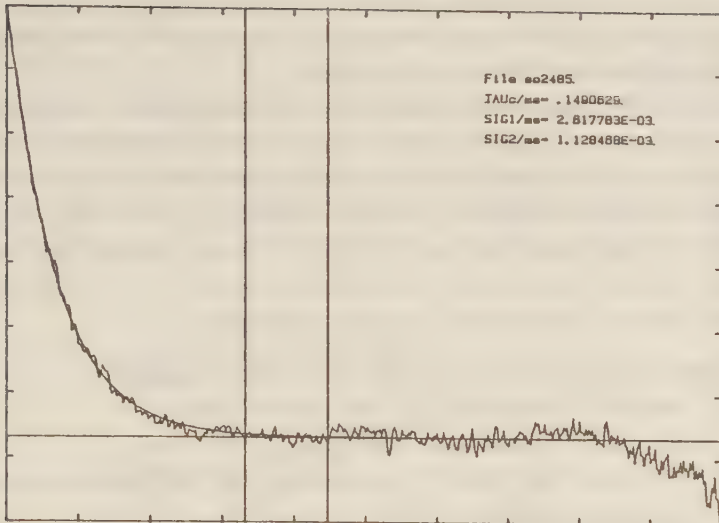


Abb. 2.11a: Plot einer Meßkurve mit Anpassung

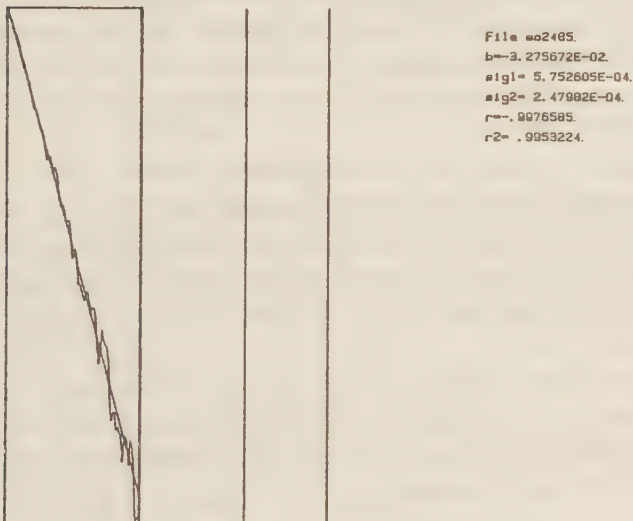


Abb. 2.11b: lineare Anpassung an die logarithmierte Meßkurve

Da sich der Zahlenwert der Korrelationszeit empfindlich als Funktion der Lage der Grundlinie ändert, wurde dem Grundprogramm ein Iterationsteil angehängt, in dem die optimale Lage der Grundlinie bestimmt werden kann (siehe Abbildungen 2.10a und 2.10b) /65/.

Die Lage der Grundlinie wird zunächst um den Betrag einer Anfangstastweite, die etwa 5% der Amplitude der Exponentialfunktion beträgt, verändert, und dann eine erneute Regression durchgeführt. Wird die nun berechnete Varianz der Daten kleiner, so wird die Richtung und Größe der Tastschritte beibehalten, andernfalls wird die Tastrichtung umgekehrt und die Tastweite halbiert. Durch dieses Verfahren konvergiert die Varianz zu einem Minimalwert als Funktion der Lage der Grundlinie.

Zum Abbruch der Iteration sind drei Kriterien vorgesehen:

- a) wenn die Änderung der Varianz minimal ist,
- b) wenn die Tastweite sehr klein wird und
- c) falls sich der Wert für die Steigung der logarithmierten Daten kaum noch ändert.

Zusätzlich ist die Möglichkeit des Abbruchs der Iteration von Hand (durch beliebigen Tastendruck) vorgesehen.

Welches Abbruchkriterium in einem jeweiligen Anpassungslauf zur Anwendung kommt, hängt von der Wahl der Schärfe der einzelnen Kriterien ab. Im vorliegenden Fall wurden die Kriterien so gewählt, daß ein Abbruch erst durch das Erreichen einer minimalen Tastweite erfolgen konnte. Ein Druckerprotokoll eines Iterationslaufes ist in Anhang C, Teil 3 wiedergegeben.

Die so bestimmten optimalen Anpassungsparameter dienen zur Rückrechnung der Exponentialkurve, die dann geplottet werden kann. Die erhaltenen besten Werte für die Korrelationszeit τ_c werden dann für die weitere Auswertung verwandt. Wiederum ergibt sich bei der Fehlerabschätzung der Fehler aus der Fehlerfortpflanzung als der größere. (SIG1 bedeutet hierbei den 1σ -Bereich)

In nur wenigen Fällen zeigte sich eine schlechte Konvergenz des Iterationsalgorithmus, so daß die Werte für die Korrelationszeit, die sich nach der Anfangsfestlegung der Grundlinie im Grundprogramm ergaben, im weiteren verwendet werden mußten.

2.9 Das Meßsystem 3-Methylpyridin/Wasser/Elektrolyt

Um die breite Anwendbarkeit der in Kapitel 1 beschriebenen Meßzelle, sowohl im Temperatur- wie auch im Druckbereich, auszunutzen, wurde das ternäre Meßsystem 3-Methylpyridin/Wasser/Elektrolyt als geeignet ausgewählt. Die Phasengrenzlinien dieses Systems wurden bereits in den 60er Jahren von Schneider und Engels vermessen /66-68/. Abbildung 2.12 zeigt die Phasengrenzkurven in einem T-p-Schnitt für eine kritische Konzentration von 30 w% 3-MP und 70 w% H_2O , für verschiedene Konzentrationen von zugesetztem Na_2SO_4 .

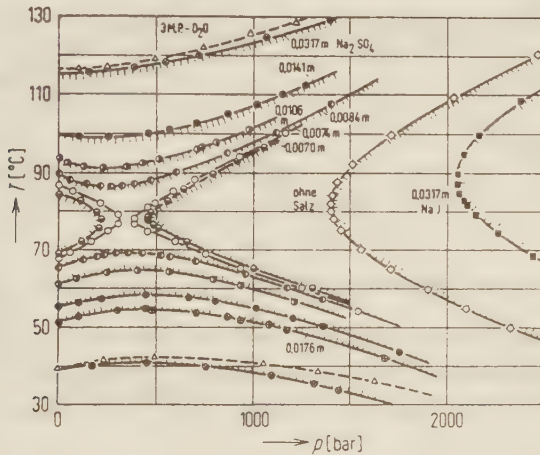


Abb. 2.12: Phasengrenzkurven im System 30w% 3-MP, 70w% H_2O
+ zugesetztes Na_2SO_4 /66,67/

Während bei einer salzfreien Mischung nur eine Hochdruckentmischung ab einem hyperkritischen Punkt bei 1380 bar zu finden ist, so entstehen bei zunehmendem Salzgehalt der Mischung, quasi aus dem negativen Druckbereich heraus, Entmischungsflächen, die sich zu immer höheren Drücken ausdehnen. Gleichzeitig werden die Phasengrenzlinien der Hochdruckentmischung zu kleineren Drücken verschoben, so daß schließlich nach der Vereinigung von Hochdruck- und Niederdruckentmischungsfläche eine Hyperbelschar entsteht, die eine Symmetrieachse nahezu parallel zur p-Achse aufweist. Die Konzentrationen an zugesetztem Elektrolyt sind hierbei so klein (typisch 0,007 molar), daß das System als quasibinär angesehen wird.

Bei zwei verschiedenen Salzkonzentrationen wurden drei Meßreihen durchgeführt, wie sie in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt sind.

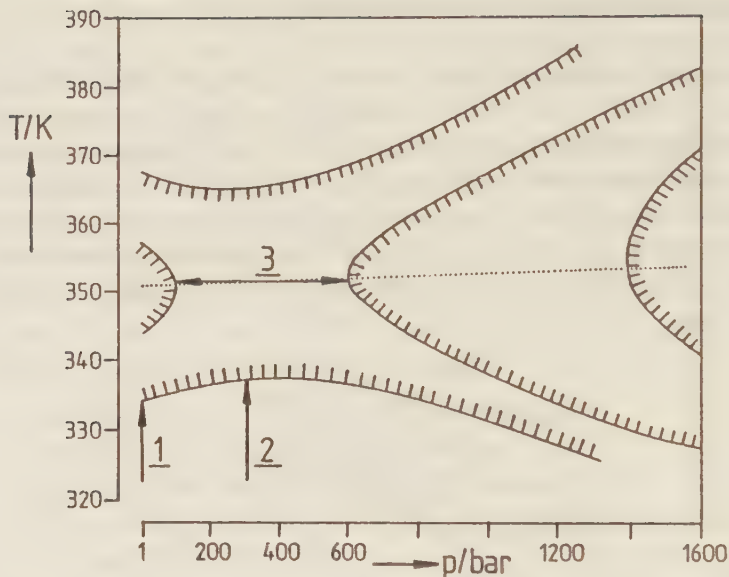


Abb. 2.13: durchgeführte Meßreihen im System 3-MP, H_2O , Na_2SO_4

Meßreihe 1 diente hier zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Autoklaven in Bezug auf dynamische Lichtstreuemessungen. Die Meßbedingungen waren: $p=1\text{ bar}$, $c=30\text{ w\% 3-MP}$, $70\text{ w\% H}_2\text{O}$, $0,007\text{ m Na}_2\text{SO}_4$. Die untere Entmischungstemperatur lag bei $T=334,1\text{ K}$.

Bei Meßreihe 2 wurde ein Gemisch der gleichen Konzentration wie bei 1 verwendet, die Messungen jedoch bei einem konstanten Druck von $p=300\text{ bar}$ ausgeführt. Die untere Entmischungstemperatur verschob sich zu $T=338,0\text{ K}$.

Während bei den ersten beiden Meßreihen die reduzierte Temperatur als Abstandsparameter vom kritischen Punkt diente, sollte in einer dritten Meßserie der Druck als Variationsparameter benutzt werden. Abbildung 2.13 zeigt die Lage der Meßreihe 3.

Die Salzkonzentration in einem Gemisch von $30\text{ w\% 3-MP}$ und $70\text{ w\% H}_2\text{O}$ wurde hier so gewählt, daß zwei Entmischungsflächen mit hyperkritischen Punkten bei 95 bar bzw. 600 bar entstanden. Die Temperaturlage der beiden hyperkritischen Punkte ist nahezu gleich, es wurde eine mittlere, konstante Meßtemperatur von $T=351,2\text{ K}$ gewählt. Durch Messungen bei unterschiedlichen Drücken lassen sich die Meßergebnisse nun in Funktion des reduzierten Drucks als Abstandsparameter von hyperkritischen Punkten diskutieren.

Die Ergebnisse für das Verhalten des binären Diffusionskoeffizienten D_{12} für die verschiedenen Meßreihen werden im nächsten Kapitel mitgeteilt. ¹²

2.10 Meßergebnisse

Die Ergebnisse für die Meßreihen 1 bis 3 sollen hier in loser Reihenfolge dargestellt werden.

a) Meßreihe 1: Der Verlauf des binären Diffusionskoeffizienten D_{12} in Funktion der Temperatur bei $p=1$ bar ist in Abbildung 2.14 zu sehen. ¹²

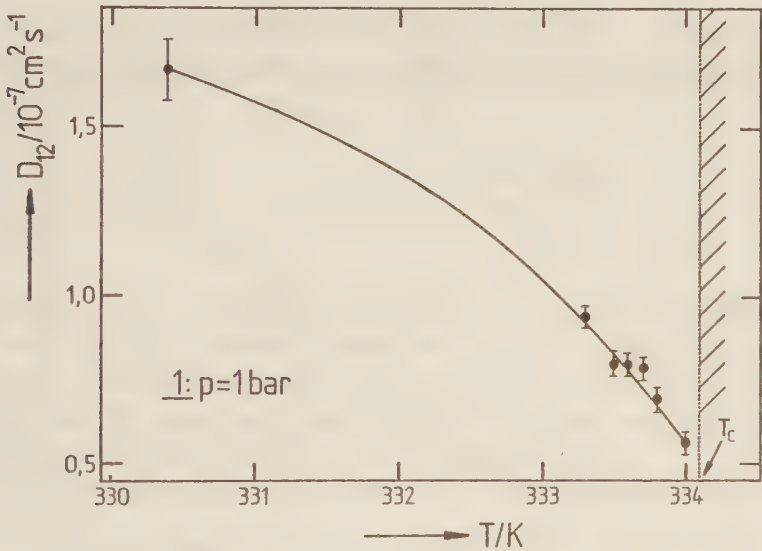


Abb. 2.14: Diffusionskoeffizient D_{12} in Funktion der Temperatur bei $p=1$ bar

Der gestrichelte Bereich am rechten Rand der Abbildung symbolisiert das Gebiet der Phasentrennung. Die einzelnen Meßwerte (ausgefüllte Kreise) sind jeweils mit ihrer Fehlerbreite (3σ -Bereich) eingezeichnet, wie sie nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung berechnet wurde.

Man erkennt ein stetiges Abnehmen des Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an den kritischen Punkt. Um einen geschlossenen Verlauf des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur angeben zu können, wurde mit den Meßwerten eine regredierende Spline-Interpolation durchgeführt. Es wurde hierzu ein Algorithmus benutzt, wie er bei Ebert/Ederer dargestellt ist /69/.

Die interpolierten Werte sind in Abbildung 2.14 als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Um die Übereinstimmung mit dem Scaling-Ansatz

$$D_{12} = D_0 \cdot \epsilon^\nu$$

zu überprüfen, wurden die Meßwerte für den Diffusionskoeffizienten doppelt logarithmisch gegen die reduzierte Temperaturdifferenz ϵ aufgetragen. Dies ist in Abbildung 2.15 zu sehen. Die durchgezogene Linie steht hier für die Werte, die sich aus der Spline-Interpolation ergeben.

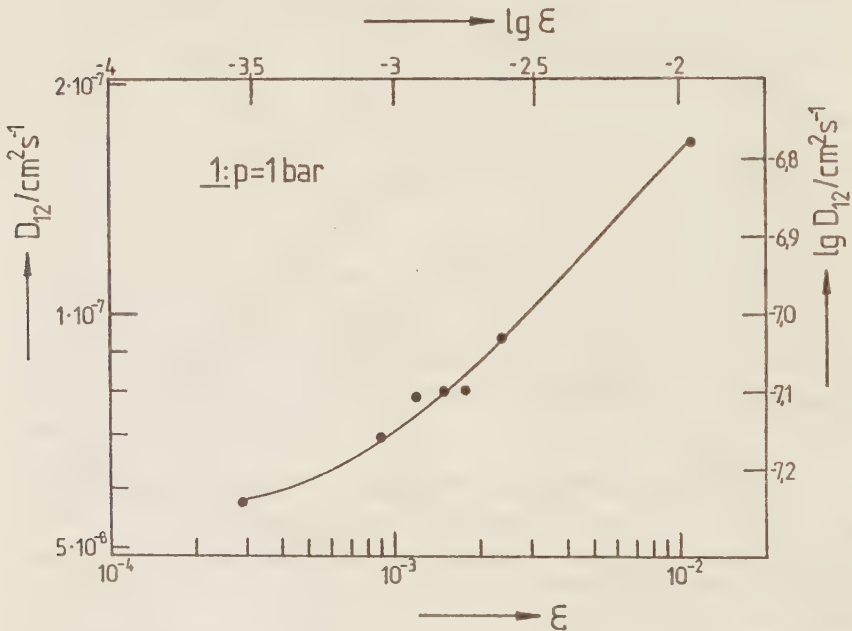


Abb. 2.15: doppelt logarithmische Auftragung von $D_{12} = f(\epsilon)$ aus Meßreihe 1

Man erkennt, daß sich zumindest für kleine Werte von ϵ eine Abweichung vom erwarteten Geradenverhalten ergibt. Der Grund für dieses Verhalten ist darin zu suchen, daß die hier aufgetragenen Werte für den Diffusionskoeffizienten nach der Beziehung

$$\frac{1}{\tau_c} = D_{12} \cdot q^2$$

berechnet sind, die nur im hydrodynamischen Bereich Gültigkeit besitzt.

Paßt man die Meßwerte an eine erweiterte Gleichung (siehe Kapitel 2.5)

$$\frac{1}{\tau_c} = D_{12} \cdot q^2 \cdot \left(1 + \frac{3}{5} q^2 \cdot \xi^2 \right) \quad (2.26)$$

unter Benutzung der Beziehung für die Korrelationslänge ξ /51/

$$\xi = \xi_0 \cdot \epsilon^{-\nu}$$

an, so ergibt sich exakt der Verlauf der in Abbildung 2.15 gezeigten durchgezogenen Kurve. Die drei Fit-Parameter der Gleichung 2.26 ergeben sich dann zu:

$$D_0 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad \xi_0 = 18,2 \text{ \AA}, \quad \nu = 0,43.$$

Berechnet man mit diesen Daten den Wert für $q \cdot \xi$ für den kleinsten gemessenen Wert des Diffusionskoeffizienten bei $\epsilon = 3 \cdot 10^{-4}$, so erhält man den Wert $q \cdot \xi = 1,1$, was bedeutet, daß man sich hier weit außerhalb des hydrodynamischen Bereichs $q \cdot \xi \ll 1$ befindet. Dies ist insbesondere auf das Arbeiten bei dem sehr großen Streuwinkel $\theta = 90^\circ$ zurückzuführen.

Im folgenden sollen deswegen alle Meßkurven an die Gleichung 2.26 angepaßt werden.

b) Meßreihe 2: Das Verhalten des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Meßlauf bei einem erhöhten Druck $p = 300$ bar ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

Wiederum ist ein stetiges Abnehmen der Werte für den Diffusionskoeffizienten bis zur kritischen Entmischungstemperatur bei 338 K (gestricheltes Gebiet) hin zu erkennen. In diesem Meßlauf wurden wesentlich mehr Meßpunkte aufgenommen, so daß gegenüber Meßreihe 1 mit einer höheren Genauigkeit zu rechnen ist.

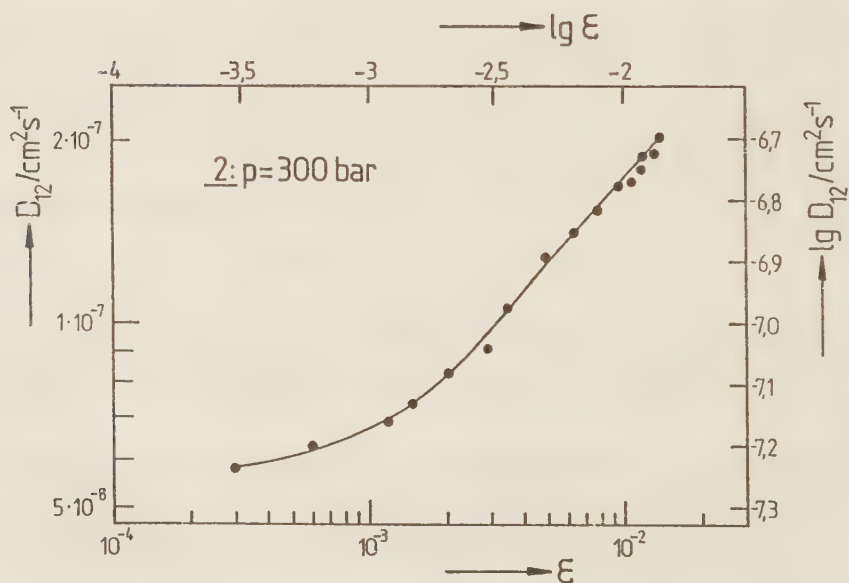
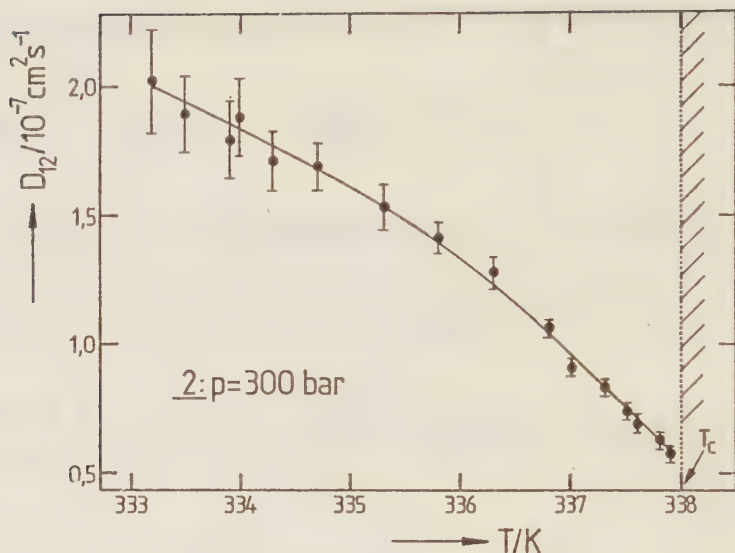


Abb. 2.17: doppelt logarithmische Auftragung von $D_{12} = f(\epsilon)$ aus Meßreihe 2

Die doppelt logarithmische Darstellung in Funktion der reduzierten Temperaturdifferenz ist in Abbildung 2.17 zu wiedergegeben.

Auch hier findet sich ein starkes Abweichen von der Geradenform bei kleinen Werten der reduzierten Temperatur ϵ . Eine Anpassung an Gleichung 2.26 liefert die Parameter

$$D_0 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad \xi_0 = 11,6 \text{ \AA}, \quad \nu = 0,52.$$

Hier ergibt sich für den kritischen Exponenten ν ein im Vergleich mit dem theoretischen Wert $\nu = 0,63$ weit besserer Wert von $\nu = 0,52$, obschon der Wert für die Amplitude der Korrelationslänge $\xi_0 = 11,6 \text{ \AA}$ noch als recht hoch erscheint /50/.

Eine rechnerische Analyse zeigt, daß die Messungen aus Reihe 2 ($3 \cdot 10^{-4} < \epsilon < 1,4 \cdot 10^{-2}$) im Bereich $0,2 < q \cdot \xi < 1,5$ liegen, also wiederum außerhalb des hydrodynamischen Bereiches. Für den Betrag der Korrelationslänge ξ in dem betrachteten Meßbereich ergibt sich entsprechend $110 \text{ \AA} < \xi < 790 \text{ \AA}$.

c) Meßreihe 3: In diesem Meßbereich (siehe Abbildung 2.13) sollte nicht die reduzierte Temperatur, sondern der reduzierte Druck als Abstandsparameter von einem hyperkritischen Punkt zur Anwendung kommen.

Abbildung 2.18 zeigt zunächst den Verlauf des Diffusionskoeffizienten in Funktion des Drucks zwischen den beiden hyperkritischen Punkten bei 95 bar bzw. 600 bar, symbolisiert durch die gestrichelten Linien in den Randbereichen der Darstellung, und bei einer konstanten Meßtemperatur von $T = 351,2 \text{ K}$.

Man erkennt zunächst ein Ansteigen des Wertes für den Diffusionskoeffizienten mit steigendem Druck, um dann nach einem Verhalten im mittleren Druckbereich ein erneutes Zulaufen auf einen kleinsten Wert bei Annäherung an den zweiten hyperkritischen Punkt zu beobachten.

Für eine Darstellung im reduzierten Druckbereich werden im folgenden nur die Anstiegsflanken des Diffusionskoeffizienten, in Abbildung 2.18 durch die Meßbereiche 3a und 3b charakterisiert, verwendet.

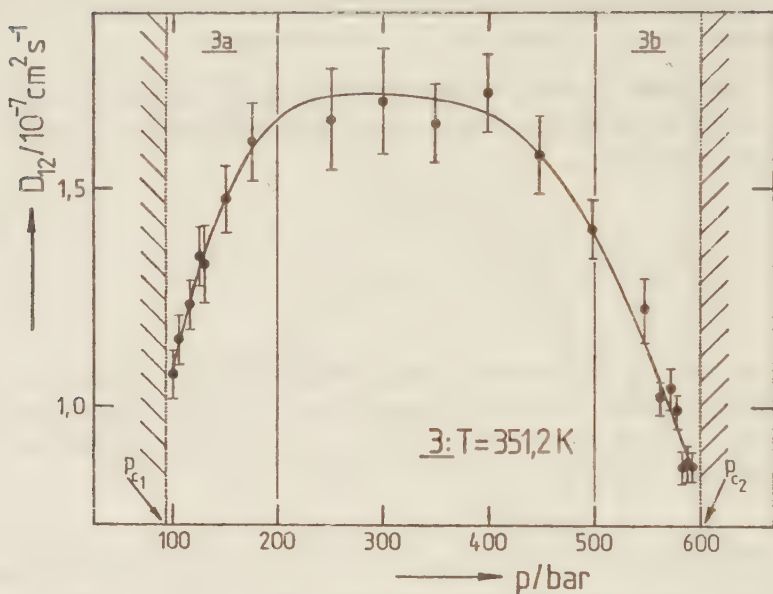


Abb. 2.18: Verlauf des Diffusionskoeffizienten zwischen zwei hyperkritischen Punkten

Die doppelt logarithmischen Auftragungen von D_{12} für den jeweils unteren (3a) bzw. oberen (3b) Druckbereich gegen die reduzierte Druckdifferenz $|p - p_c|/p_c$ sind in den Abbildungen 2.19a bzw. 2.19b zu finden.

In beiden Fällen beobachtet man wieder ein nichtlineares Verhalten des Diffusionskoeffizienten, das auf ein Verlassen des hydrodynamischen Bereiches hindeutet.

Um eine Anpassung der Meßdaten an eine Beziehung entsprechend der Gleichung 2.26 zu ermöglichen, wurde der reduzierte Abstandsparemeter ϵ in diesem Fall als durch eine Abhängigkeit entsprechend

$$\epsilon \triangleq \frac{|p_c - p|}{p_c}$$

gegeben betrachtet.

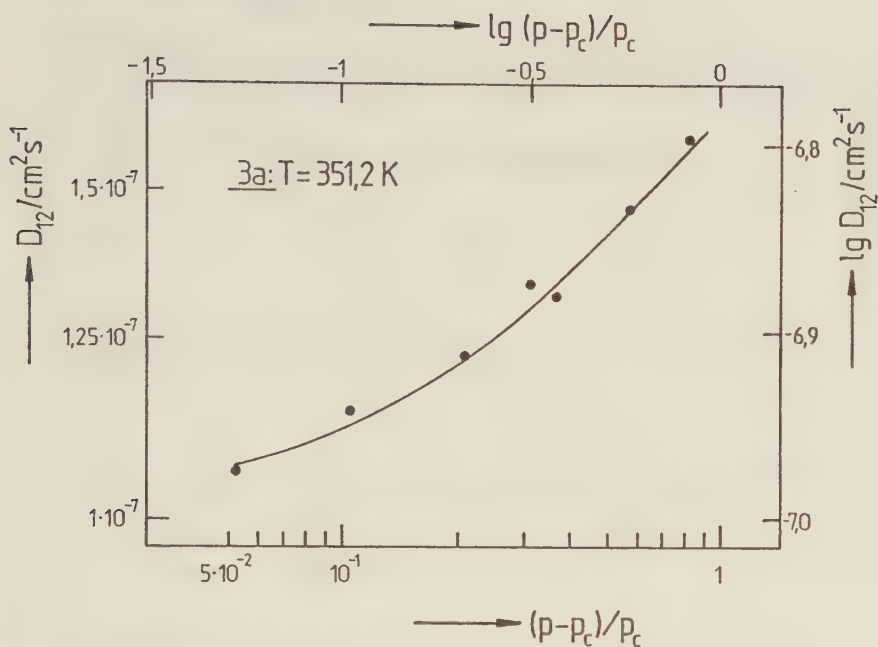


Abb. 2.19a: doppelt logarithmische Darstellung des unteren Druckbereichs von Meßreihe 3

Unter dieser Voraussetzung ergeben sich die Anpassungsparameter für die beiden Fälle Bereich 3a bzw. Bereich 3b wie folgt:

$$\underline{3a} \quad D_0 = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad \xi_0 = 256,8 \text{ \AA}, \quad \nu = 0,28,$$

$$\underline{3b} \quad D_0 = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad \xi_0 = 118,4 \text{ \AA}, \quad \nu = 0,38.$$

In beiden Fällen ergeben sich recht kleine Werte für den kritischen Exponenten.

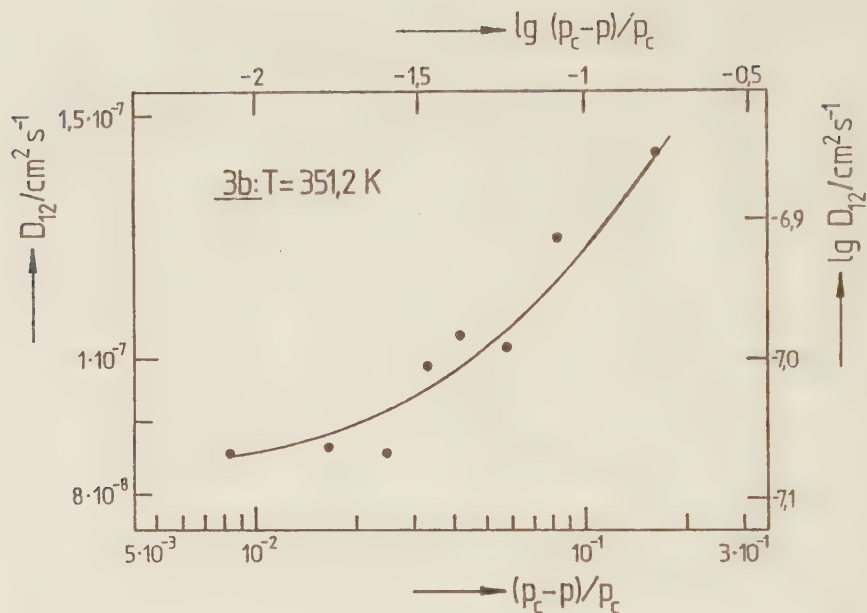


Abb. 2.19b: doppelt logarithmische Darstellung des oberen Druckbereichs von Meßreihe 3

Wegen der in diesen beiden Fällen doch recht hohen Meßungenauigkeit, die schon an der relativ großen Streuung der Meßwerte in den Abbildungen 2.19a und 2.19b zu erkennen ist, wird hier auf eine weitere Diskussion der Anpassungsparameter verzichtet, um Überinterpretationen zu vermeiden. Weitere Messungen unter der Benutzung des Drucks als Variationsparameter sind notwendig, um die Genauigkeit der Meßdaten weiter zu erhöhen. Eine Betrachtung der Fehlermöglichkeiten bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten dynamischen Streulichtmessungen, sowie deren Auswirkung auf die Meßwerte ist im nächsten Kapitel zu finden.

2.11 Fehlerbetrachtung

In diesem Kapitel soll versucht werden, die bei der Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten möglichen Fehler ihrer Ursache nach zu erfassen und möglichst zu quantifizieren.

Geht man von der einfachen Bestimmungsgleichung

$$D_{12} = \frac{1}{\tau_c \cdot q^2}$$

für den Diffusionskoeffizienten aus, so ergibt sich nach dem Prinzip der Fehlerfortpflanzung als relativer Fehler für D_{12}

$$\frac{\Delta D_{12}}{D_{12}} = \left[\left(\frac{2\Delta q}{q} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau_c}{\tau_c} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.27)$$

zusammengesetzt aus den einzelnen Fehlerbeiträgen für Korrelationszeit und Streuvektor.

a) Unsicherheit im Streuvektor

Der Betrag des Streuvektors q wird nach der Beziehung

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cdot \sin \frac{\theta}{2}$$

bestimmt, wobei die Laserwellenlänge λ_0 als hinreichend genau bekannt angesehen werden kann, so daß sie in die weitere Fehlerbetrachtung nicht eingeht.

a1) Fehler im Streuwinkel

Durch die reflexfreie Einstürierung der Meßzelle in den Laserstrahl ist sichergestellt, daß dieser die Zelle mittig durchdringt. Hiermit ist die optische Achse des Versuchsaufbaus festgelegt. Da bei der Einstellung des Streuwinkels jedoch keine feinmechanische Verstell- bzw. Ableseeinheit zur Verfügung stand, konnte dieser nur etwa zu $\theta=90^\circ$ festgelegt werden. Der maximale Fehler ergibt sich hier durch den Öffnungswinkel des Streulichtfensters (siehe Kapitel 1) von $\pm 5^\circ$.

$$\theta_{\min}(85^\circ) < \theta_{\text{soll}}(90^\circ) < \theta_{\max}(95^\circ)$$

Der maximale relative Fehler im Betrag des Streuvektors ist dann:

$$\left(\frac{\Delta q}{q} \right)_{\max} = 4,5 \% .$$

a2) Fehler im Brechungsindex

Die Werte für den Brechungsindex der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen wurden durch direkte Messung mit einem Abbe-Refraktometer genügend genau bestimmt. Sie sind bei der verwendeten Laserwellenlänge $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ durch die lineare Beziehung

$$n(T) = 1,3975 - 0,00025 \cdot T \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

gegeben.

Eine zusätzliche Druckabhängigkeit der Brechungsindices kann mit Hilfe der Lorentz-Lorenz Gleichung, die auch nahe am kritischen Punkt Gültigkeit hat /70/, abgeschätzt werden

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_A}{3M\epsilon_0} \cdot \alpha \cdot \rho \quad , \quad (\alpha, \rho: \text{Mischungsgrößen})$$

wenn man die Polarisierbarkeit α als temperatur- und druckunabhängig annimmt. N_A ist hierbei die Loschmidt-Konstante und M die mittlere Molmasse der Mischung.

Wird z.B. für Meßreihe 3 eine Änderung der Gesamtdichte ρ im Bereich zwischen 100 bar und 600 bar von ca. 2,3% festgestellt /71/, so kann aufgrund der Proportionalität in obiger Gleichung eine relative Änderung für den Brechungsindex von

$$\frac{\Delta n}{n} = 1,5 \%$$

angenommen werden.

Der Gesamtfehler bei der Bestimmung des Streuvektors ist demnach

$$\frac{\Delta q}{q} = \left[\left(\frac{\Delta q_n}{q_n} \right)^2 + \left(\frac{\Delta q_\theta}{q_\theta} \right)^2 \right]^{1/2} = 4,8 \% .$$

b) Unsicherheit bei der Bestimmung der Korrelationszeit τ_c

Wie bereits in Kapitel 2.8 dargestellt, wird bei der Anpassung jeder einzelnen Korrelationskurve der Fehler nach der Methode der Fehlerfortpflanzung für die Korrelationszeit berechnet. Es soll hier ein Maximalwert von 5% für die weitere Fehleranalyse angenommen werden.

$$\left(\frac{\Delta \tau_c}{\tau_c} \right)_{\max} = 5 \%$$

c) Gesamtfehler in D_{12}

Der nach der obigen Gleichung 2.27 berechnete Gesamtfehler des binären Diffusionskoeffizienten ergibt sich zu:

$$\frac{|\Delta D_{12}|}{D_{12}} = 10,8 \%$$

d) Verunreinigung durch Staubteilchen

Durch Staubteilchen in der verwendeten Probenlösung entsteht eine Streulichtlinie, die durch die Brown'sche Bewegung der Partikel verbreitert ist. Die Linienbreite, respektive die Korrelationszeit, hängt von der Diffusionskonstante der Teilchen in dem sie umgebenden Medium ab. Diese ergibt sich aus der Stokes-Einstein Beziehung:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \eta r} \quad (r: \text{Radius der Teilchen}).$$

Es können folgende, typische Bedingungen angenommen werden:

Temperatur T/K	Viskosität $\eta/\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$	Teilchenradius r/ μm	Diffusionskonstante $D_{12}/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
338	$5 \cdot 10^{-4}$	0,25	$2 \cdot 10^{-8}$

Die Größe der Staubteilchen ist statistisch verteilt. Nimmt man an, daß durch die Millipore-Filterung alle Teilchen mit $d > 0,5 \mu\text{m}$ entfernt worden sind, so ergibt sich maximal der obige Beitrag zur Diffusionskonstanten. Bei einem kleinsten gemessenen Wert für D von ca. $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist dies bereits ein beträchtlicher Beitrag. Da jedoch die Gesamtkonzentration an Fremtteilchen als sehr klein angenommen werden kann, wird der daraus resultierende Fehlerbeitrag durch Fremdlicht als nicht sehr hoch eingeschätzt. Das an den Staubteilchen gestreute Licht bewirkt jedoch auch einen geringen heterodynischen Hintergrundanteil im Gesamtstreulicht. (siehe Unterkapitel e3)

e) weitere Fehler, die sich einer genauen Quantifizierung entziehen

Im folgenden werden einige Fehlerquellen diskutiert, deren genaue Quantifizierung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich bzw. nicht sinnvoll ist. Sie werden in willkürlicher Reihenfolge angegeben.

e1) Detektor selbstkorrelation

An der Detektorkathode des Photomultipliers kann nach einem Signalpuls mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit ein Nachpuls auftreten, so daß eine Selbstkorrelation eintritt /53/. Diesem Effekt liegt folgender Mechanismus zugrunde: durch Zusammenstöße mit Elektronen, die aufgrund der auftretenden Lichtstrahlung emittiert werden, werden die zwischen der Kathode und der ersten Dynode befindlichen Restgase teilweise ionisiert. Die entstandenen positiven Ionen werden vom elektrischen Feld zur Kathode hin beschleunigt, wo sie beim Auftreffen wiederum Elektronen auslösen, die das sekundäre Signal, den Nachpuls bilden.

Da die Korrelation der Nachpulse im Mikrosekundenbereich liegt, wohingegen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Korrelationszeiten typischerweise bei 0,1 ms bis 0,3 ms zu finden sind, können sich Störungen durch Selbstkorrelation nur in den allerersten Werten für die Korrelationskurven befinden. Da grundsätzlich die ersten 15 Werte der Korrelationskurven verworfen werden, ist also keine Auswirkung auf die Meßwerte zu erwarten. Störungen durch Selbstkorrelation können durch Benutzung von zwei Photomultipliern in Kreuzkorrelation so gut wie vollständig beseitigt werden.

e2) Anteile aus Streuung an Temperaturfluktuationen und Brillouinstreuung

Wie schon erwähnt, geht der Abbau von Temperaturfluktuationen im Vergleich zu Konzentrationsfluktuationen um ca. zwei Größenordnungen schneller vor sich /45/.

Da die Druckfluktuationen der Brillouinstreuung sehr stark gedämpft sind, ist die typische Korrelationszeit τ_B hier noch einmal um zwei Größenordnungen kleiner als die der Temperaturschwankungen τ_T .

Wiederum dürften Störungen also nur in den allerersten Kanälen der Autokorrelationsfunktion zu finden sein. Wie bereits geschildert, werden die ersten 15 Punkte einer Autokorrelationsfunktion verworfen. Es dürfte so zu keiner Beeinflussung der Meßergebnisse durch die oben genannten Effekte kommen.

e3) heterodyner Hintergrund bei der Homodynmessung

Bei Homodynmessungen können die Meßergebnisse durch einen heterodynen Streulichtanteil verfälscht werden. Ein heterodyner Hintergrund rührt von dem Streulicht der Staubteilchen her, die sich noch vereinzelt in der Probe befinden oder entsteht auch durch Spiegelungen des eindringenden Laserstrahls am metallischen Autoklaveninnenraum, der die Probe enthält. Bei Kleinwinkelmessungen macht sich zusätzlich das Streulicht, das von den optischen Fenstern stammt, bemerkbar. Wesentlich für das Ausmaß der Signalverfälschung ist der Signalkontrast

$$\frac{I_{\text{homodyn}}}{I_{\text{heterodyn}}} \quad .$$

Im Fall einer rein heterodynen Messung der Autokorrelationsfunktion ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die Korrelationszeit zu

$$G_{I_S}^{(2)}(\tau) = A + B \cdot e^{-\tau/\tau_c} \quad ,$$

die analog zu Gleichung 2.21 ist, jedoch nur einen halb so großen Exponenten aufweist.

Bei einem mittleren Signalkontrast sollte sich also eine Autokorrelationskurve ergeben, die eine Überlagerung von zwei Exponentialkurven ist. Betrachtet man jedoch Abbildung 2.11b, so ist zu erkennen, daß in der logarithmischen Darstellung der Meßwerte keinerlei systematische Abweichung von einer Geradenform, und somit von einem einfachen exponentiellen Abklingen zu finden ist.

Es darf daher angenommen werden, daß bei den hier durchgeführten Messungen der Signalkontrast sehr hoch zugunsten des Homodynanteils ist, und ein heterodyner Hintergrundanteil vernachlässigt werden kann. Es ist jedoch wünschenswert, bei kommenden Messungen den Signalkontrast, insbesondere durch möglichst weitgehende Entspiegelung des Autoklaveninnenraums, weiter zu erhöhen.

e4) Vielfachstreuung

Da die in dem vorliegenden Meßsystem verwendeten Komponenten einen relativ hohen Unterschied in ihren Brechungsindices aufweisen, ist insbesondere bei Messungen nahe dem kritischen Punkt, bei dem die Streulichintensität drastisch ansteigt, mit einem gewissen Anteil an Vielfachstreuung zu rechnen.

Dieser Anteil konnte bei den gezeigten Messungen nicht weiter quantifiziert werden und geht deshalb in die Betrachtungen nicht ein. Ein Meßsystem mit möglichst geringem Unterschied in den Brechungsindices der Komponenten, bei jedoch noch ausreichender, verbleibender Streulichintensität, ist für kommende Messungen anzustreben.

e5) Fehler in der eingestellten Konzentration

Die gewählten Konzentrationen wurden durch Einwiegen der einzelnen Substanzen auf einer Präzisionswaage festgelegt. Ein so entstehender Fehler in den Konzentrationen der Meßlösungen kann als vernachlässigbar angesehen werden.

e6) Schwankungen der Laserintensität

Die Messungen wurden grundsätzlich erst nach einer Aufwärmzeit des Lasers von ca. 30 Minuten begonnen, so daß dieser dann als intensitätsstabil angesehen wurde.

Eine Blindmessung an Wasser bei den auch sonst verwandten Versuchsbedingungen wurde bereits in Abbildung 2.5 gezeigt. Da sich die Korrelationsfunktion als eine Gerade parallel zur Zeitachse ergibt, darf geschlossen werden, daß Intensitätsschwankungen des Lasers, die sich als Störungen im Langzeitbereich der Messungen bemerkbar machen würden, in den typischerweise 12 Minuten dauernden Läufen zur Berechnung der Autokorrelationskurve nicht meßbar vorhanden sind.

Bei den an den teilweise stark streuenden Probelösungen durchgeführten Messungen waren dennoch manchmal Schwankungen im Langzeitbereich der Grundlinie der Meßkurven zu beobachten. Dieser Effekt soll im folgenden diskutiert werden.

e7) mechanische Vibrationen der Versuchsanordnung

Die oben erwähnten Störungen im Langzeitbereich der Grundlinie waren in keinem Fall in direkt aufeinander folgenden Messungen bei gleichen Bedingungen in gleicher Form reproduzierbar. Es wird daraus geschlossen, daß diese Störungen keiner prinzipiellen, systematischen Fehlerquelle im Versuchsaufbau zuzuschreiben sind. Es kann jedoch vermutet werden, daß durch eine nicht perfekte mechanische Entkopplung des optischen Aufbaus vom Umgebungsraum Vibrationen auftreten können, die zu einer relativen, minimalen Richtungsänderung des Laserstrahls im Autoklaven führen. Diese Vibrationen können dann zu den erwähnten, nicht reproduzierbaren Störungen im Langzeitbereich der Autokorrelationskurve führen.

Da sich die Störungen nicht im vorderen, wichtigen Bereich der Meßkurve bemerkbar machen und die Grundlinie wie bereits beschrieben in einem optimierenden Algorithmus bestimmt wird, wurde dem Effekt keine weitere Bedeutung beigemessen.

Für die Zukunft ist es jedoch wünschenswert, den optischen Aufbau gegen Schwingungsanregungen aus der Umgebung noch besser zu entkoppeln.

e8) Unsicherheiten in Temperatur- und Druckmessung

Im Fall der Meßreihen 1 und 2 wurde ein konstanter Meßdruck vorgegeben, und die Messungen selbst wurden bei einer sehr geringen Aufheiz- wie auch Abkühlrate vorgenommen. Eventuelle Druckänderungen durch Temperatureinfluß wurden vor jeder Messung korrigiert. Die Druckablesegenauigkeit bzw. -einstellbarkeit ist hierbei ca. ± 2 bar.

Innerhalb eines Meßlaufs von typisch 12 Minuten kann sich die Temperatur um etwa $\pm 0,1$ K ändern, so daß als Meßtemperatur der arithmetische Mittelwert der Temperatur von Meßbeginn bis zum Meßende angegeben wird.

Bei Meßreihe 3 wurde eine konstante Temperatur von 351,2 K vorgegeben, die auch um maximal $\pm 0,1$ K schwankte. Die relativ höhere Ungenauigkeit in der Druckbestimmung im Vergleich zur Temperaturmessung führt dann zu einer größeren mittleren Schwankung der Meßwerte, wie in den Auftragungen der Abbildungen 2.18 und 2.19 zu erkennen ist, in denen der Druck als Variationsparameter verwandt wurde.

Eine weitere Quantifizierung der hieraus resultierenden Meßfehler wurde nicht vorgenommen.

2.12 Diskussion

Im folgenden sollen die in Kapitel 2.10 berechneten Werte für den kritischen Exponenten ν , wie auch die Werte für ξ_0 und D_0 mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden, sowie eine Erklärung für das Abweichen des Exponenten vom theoretisch zu erwartenden Wert $\nu=0,63$ aus dem 3d-Isingmodell gegeben werden. Eine Diskussion einiger Ergebnisse verschiedener Autoren, die auch Temperatur und Druck als Variationsparameter benutzten, wie auch einen hyperkritischen Punkt durch geeignete Zugabe einer dritten Komponente in ein binäres System simulierten, schließt sich an.

Aus der Fülle der Veröffentlichungen zu dynamischen Lichtstreuemessungen seien hier nur einige Werke genannt. Im Jahr 1972 veröffentlichte Volochine /50/ Photonenkorrelationsmessungen am binären System Cyclohexan/Anilin. Seine Anpassungsparameter entsprechend Gleichung 2.26 ergaben sich zu $\nu=0,59$ bzw. $\xi_0=2,1 \text{ \AA}$. Auch hier ist ein im Vergleich zum theoretischen Wert von $\nu=0,63$ zu kleiner kritischer Exponent gefunden worden.

Bezieht man sich auf die im Rahmen dieser Arbeit wohl genaueste Meßreihe 2, so findet sich D_0 in der richtigen Größenordnung, wohingegen ϵ_0 im Vergleich zu Volochine als zu hoch erscheint.

Messungen von Chang et al. /52/ aus dem Jahr 1969 ergaben im Mittel folgende Werte: $\nu=0,625$, $\epsilon_0=2,3 \text{ \AA}$. Während für die Amplitude der Korrelationslänge der gleiche Betrag wie bei /50/ gefunden wurde, liegt der Wert für ν deutlich näher am theoretischen Exponenten.

Auch Wu /45/ fand im Rahmen seiner Dissertation bei Messungen am System Nitrobenzol/Hexan einen dem theoretischen Wert sehr nahe kommenden Exponenten von $\nu=0,64$.

Teilweise stark vom theoretischen Wert abweichende Werte für ν finden sich bei Saad et al. /54/, die Korrelationsmessungen an in überkritischem CO_2 gelösten Alkanen durchführten. Im Extremfall ergab sich ein Wert für ν von 0,26. Da die Autoren nur Messungen im hydrodynamischen Bereich durchführten, war es ihnen möglich, ihre Werte in Bezug auf einen Hintergrundterm im Transportkoeffizienten zu korrigieren. Es wird angenommen, daß sich der Diffusionskoeffizient in einen Hintergrund- und einen kritischen Anteil aufspalten läßt. Die Autoren korrigierten ihre Meßwerte in Bezug auf den nicht singulären Hintergrundanteil, der auch als temperaturabhängig angesehen werden kann. Nach der Korrektur ergaben sich jedoch grundsätzlich zu hohe Werte von durchschnittlich $\nu=0,85$, wobei die angewandte Korrekturgleichung auch nur im hydrodynamischen Regime verwendet werden kann, also bei den hier vorgestellten Messungen nicht ohne weiteres benutzt werden kann.

Betrachtet man den im Rahmen der Meßreihe 2 erhaltenen Wert von $\nu=0,52$ unter Berücksichtigung des in Kapitel 2.11 berechneten maximalen Fehlers in D von $\Delta D_{12}/D_{12} \approx 11\%$, so läßt sich dieser im Bereich des angegebenen Fehlers noch mit dem theoretischen Wert in Einklang bringen. Bei den Anpassungsparametern aus den Meßreihen 1 und besonders 3 ist dies nicht mehr möglich. Da wie in Kapitel 2.11 diskutiert, davon ausgegangen werden kann, daß bei dem verwendeten Meßaufbau bzw. -verfahren nicht mit systematischen Fehlereinwirkungen zu rechnen ist (es sei denn ein gewisser Einfluß durch Vielfachstreuung, der sich jedoch nur sehr nahe am kritischen Punkt bemerkbar machen kann), werden die Abweichungen der gemessenen Werte für den kritischen Exponenten des Transportkoeffizienten wahrscheinlich auf die Nichtberücksichtigung eines temperatur- bzw. druckab-

hängigen Hintergrundanteils zurückzuführen sein.

Sengers /53/ fand bei seinen Messungen nahe dem kritischen Punkt im binären System 3-Methylpentan/Nitroethan eine zusätzliche Winkelabhängigkeit des Absolutwertes für den Diffusionskoeffizienten, wobei sich für kleinere Werte des Streuwinkels auch kleinere Werte für D_{12} ergaben. Als korrekter Wert für den Diffusionskoeffizienten wurde dann das Ergebnis für die Extrapolation $q \rightarrow 0$ ($\theta \rightarrow 0$) angenommen. Die zusätzliche q -Abhängigkeit ist jedoch nur in einem Bereich sehr nahe dem kritischen Punkt zu finden ($\Delta T = 1-100$ mK), in den im Rahmen dieser Arbeit nicht eingedrungen werden konnte.

Da bei den vorliegenden Messungen nicht nur die Temperatur sondern auch der Druck als Abstandsparemeter vom kritischen Punkt verwandt wurde und durch die doppelt logarithmische Auftragung eine Abhängigkeit nach einem Scaling-Gesetz überprüft wurde, erhebt sich die Frage, ob sich in den äquivalenten Darstellungen

$$D_{12} = D_0 \cdot \left(\frac{|p - p_c|}{p_c} \right)^\nu \quad \text{und} \quad D_{12} = D_0 \cdot \left(\frac{|T - T_c|}{T_c} \right)^\nu$$

in beiden Fällen der gleiche Exponent ν ergeben muß und die Charakteristik des Zulaufens auf den kritischen Punkt jeweils durch unterschiedliche Werte in D_0 gegeben ist.

Da es sich bei den Variationsparametern T und p in beiden Fällen um Feldvariablen handelt, kann dieser Fall angenommen werden.

Erstmalig von Kim et al. /72/ durchgeführte Messungen, die den Druck als Parameter benutzten, bestätigen dies. Sie führten Messungen an einem den binären Mischungen sehr ähnlichen Mikroemulsionssystem durch, in dem sie die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität $I(\vec{q})$ bestimmten. Eine Anpassung an eine Ornstein-Zernike Gleichung der Form 2.5 liefert dann den Wert für die Korrelationslänge ξ . Durch stufenweise Erhöhung des Drucks wird das Meßsystem in die Nähe des kritischen Entmischungsdrucks gebracht, was eine Auftragung der gemessenen Korrelationslänge gegen den

reduzierten Druck erlaubt. Kim et al. fanden so einen kritischen Exponenten ν zu 0,70, was im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit gut mit Werten übereinstimmt, die sich bei Benutzung der Temperatur als Abstandsparemeter ergaben.

Die Messungen wurden in einer zylindrischen Saphirzelle durchgeführt, die mit Flüssigdruck bis zu einem Maximalwert von 345 bar beaufschlagt werden kann. Die Streulichtmessungen selbst wurden bis zu einem Maximaldruck von 152 bar bei Temperaturen unter 30⁰ C durchgeführt, also Meßbedingungen, die an die Möglichkeiten der in dieser Arbeit vorgestellten Meßzelle bei weitem nicht heranreichen. Vorteilhaft ist jedoch, daß ihnen Messungen unter fast jedem Streuwinkel möglich waren.

Die Anpassungsparameter aus den Meßreihen 3a und 3b zeigen, daß die erhaltenen Werte für den kritischen Exponenten ν recht klein im Vergleich zu dem erwarteten Wert $\nu=0,63$ sind. Die sehr großen Werte für die Amplitude der Korrelationslänge ξ_0 sind jedoch dadurch zu erklären, daß hier die Meßwerte gegen die reduzierte Druckdifferenz und nicht gegen die reduzierte Temperaturdifferenz aufgetragen wurden.

Streulichtmessungen zur Betrachtung des Verhaltens von kritischen Exponenten an einem hyperkritischen Punkt wurden erstmals von Johnston et al. /73/ im Jahr 1985 durchgeführt. Da es ihnen nicht möglich war, sich einem solchen doppelten kritischen Punkt unter Anwendung von äußerem Druck, wie in dieser Arbeit dargestellt, zu nähern, benutzten sie die Tatsache, daß bei einem System, das ein geschlossenes Entmischungshyperboloid im T,p,x-Raum aufweist, die Größe dieses Entmischungsraumes durch geringfügige Zugabe einer dritten Komponente variiert werden kann. Sie wählten das binäre System 2-Methoxyphenol/Glyzerin bei dem die Entmischungstemperaturen durch Zugabe von Wasser wie in Abbildung 2.20 gezeigt variiert werden können.

Die Bedingungen in Abbildung 2.20 sind: 50 w% Glyzerin, $x = m(\text{Wasser}) / (m(\text{Glyzerin}) + m(\text{Wasser}))$ in %, Rest 2-Methoxyphenol, $p = 1$ bar.

Bei einer sozusagen kritischen Konzentration von $x_0 = 1,37$ w% an Wasser reduziert sich dann die Entmischungsfläche zu einem einzelnen Punkt. So entspricht hier die Variation der Konzentration einer dritten Komponente der Anwendung eines externen Feldes, ähnlich der Benutzung des Drucks als Variationsparameter in der vorliegenden Arbeit.

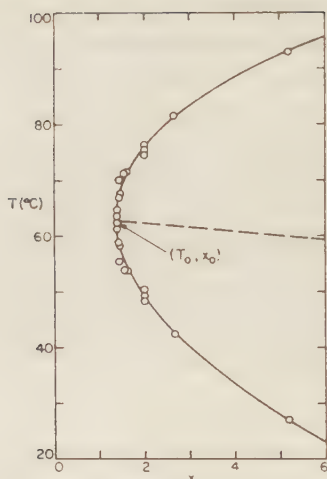


Abb. 2.20: Entmischungstemperaturen im ternären System

50 w% Glycerin, x w% Wasser, 2-Methoxyphenol nach /73/

Auch Johnston et al. bestimmten die Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel und paßten die Werte an eine Ornstein-Zernike Gleichung an. Korrelationslängenmessungen in Funktion der reduzierten Temperaturdifferenz wurden in drei Meßbereichen durchgeführt:

- a) $x \geq 4x_0$: hier findet sich ein Scaling-Verhalten mit einem kritischen Exponenten wie er vom Isingmodell ($\nu=0,63$) vorhergesagt wird,
- b) $x \lesssim 2x_0$: $\xi=f(\epsilon)$ verändert sich in einer Weise, wie es nicht mit einer einfachen Exponentialabhängigkeit beschreibbar ist und
- c) $x=x_0$: es ergibt sich ein Exponentialverhalten mit einem verdoppelten kritischen Exponenten $\nu=1,26$ am hyperkritischen Punkt.

Ein solch bemerkenswertes Verhalten wurde bereits von Wheeler et al. /74/ und Goldstein et al. /75,76/ anhand theoretischer Überlegungen vorhergesagt. Sie benutzten ein sogenanntes "decorated lattice gas" Modell und auch Renormalisierungsgruppenmethoden, um die Existenz geschlossener Mischungslücken quantitativ erklären zu können. Ein wesentlicher Faktor zur Erklärung des Auftretens unterer Entmischungspunkte ist hierbei die Annahme gerichteter Wasserstoff-Brückenbindungen bei tiefen Temperaturen. Die Modelle erlauben die Berechnung des Verhaltens von Mischungslücken auch unter Anwendung der Parameter Druck und/oder Zugabe einer dritten Komponente (diese beiden Parameter entsprechen sich weitgehend, da sie einen ähnlichen Effekt bei der Beeinflussung der Wasserstoff-Brückenbin-

dungen zu haben scheinen) /111/.

Aus Renormierungsüberlegungen für das Verhalten eines kritischen Exponenten an einem doppelten kritischen Punkt kommt Goldstein /76/ zu der Vorhersage, daß sich die Exponenten an einem hyperkritischen Punkt verdoppeln sollten : $\nu_r = 2\nu_r$.

Diese Überlegungen scheinen durch die oben erwähnten Messungen von Johnston et al. bestätigt zu werden. Betrachtet man jedoch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemachten Messungen an einem hyperkritischen Punkt aus den Meßreihen 3a und 3b, so kann auch bei einem als sehr groß angenommenen Fehler in ν dieses Verhalten nicht bestätigt werden.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann in einer Arbeit von Griffith und Wheeler /77/ gefunden werden. Sie führten aus, daß die Form der Divergenz einer thermodynamischen Größe von dem Weg der Annäherung an einen hyperkritischen Punkt abhängig ist. Geschieht die Annäherung asymptotisch bzw. tangentiell (kritische Isochore) an den hyperkritischen Punkt /74,77/, so ist mit einer Verdopplung der Exponenten zu rechnen, im anderen Fall (kritische Isotherme) nicht. Hierbei gewinnen die Begriffe tangentiell bzw. asymptotisch in einem geometrischen Bild der Phasenumwandlungen von Goldstein /75/ nähere Bedeutung. Es muß also angenommen werden, daß die Meßreihen 3a und 3b zu dem zweiten oben erwähnten Fall gehören.

Es wird weiteren Messungen, bei denen man sich dem gleichen hyperkritischen Punkt von der Druck-, wie auch von der Temperaturseite nähert, überlassen bleiben, die Verhältnisse im Sinne der erwähnten Theorien endgültig zu klären, wobei die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Meßzelle sehr gute Möglichkeiten bietet.

2.13 Ausblick

Aufgrund der bisher gemachten experimentellen Erfahrungen läßt sich sagen, daß die in Kapitel 1 beschriebene Hochdruckmeßzelle, verbunden mit dem in Kapitel 2.6 erläuterten Meßaufbau, für Messungen im Rahmen der dynamischen Lichtstreuung als sehr geeignet erscheint. Besonders hervorzuheben ist hierbei die breite Anwendbarkeit der Zelle in einem weiten Temperatur- und insbesondere Druckbereich.

Als weiteres Einsatzgebiet der Apparatur bieten sich zunächst erweiterte

Messungen an dem bereits beschriebenen Meßsystem an. Durch geeignete Wahl der Elektrolytkonzentration können die beiden hyperkritischen Punkte von Hochdruck- und Niederdruckentmischungsfläche soweit aufeinander zubewegt werden, daß Streulichtmessungen in der Nähe eines vierfachen kritischen Punktes möglich erscheinen. Man wird hier ebenfalls mit einer geringen Laserleistung bei relativ kleiner Datenaufzeichnungsfrequenz arbeiten können.

Die Anwendung der Meßzelle ist jedoch nicht auf die Benutzung des hohen Streuwinkels $\theta = 90^\circ$ beschränkt. Das Vorhandensein eines relativ großen Transmissionsfensters macht es möglich, Streulichtmessungen im Kleinwinkelbereich von ca. 4 bis 5° auszuführen. In diesem Fall würde die Heterodyne Methode zur Anwendung kommen.

Die bisherige Beschränkung der Meßmethode auf den nahkritischen Bereich war durch die relativ langsame Verarbeitungsgeschwindigkeit des Signalanalysators bedingt. Um die schnelleren Vorgänge außerhalb des kritischen Bereichs erfassen zu können, wie auch Messungen der Temperaturleitfähigkeit zu ermöglichen, bedarf es einer viel schnelleren Signalverarbeitung. Diese Möglichkeit ist durch das Vorhandensein eines 50 MHz Transientenrecorders, der bisher nur zur Aufzeichnung von $I(t)$ -Kurven benutzt wurde, gegeben. Durch dessen Kopplung mit einem IBM Rechner könnten nach der Erarbeitung einer geeigneten Steuer- und Auswertungssoftware Korrelationsmessungen im batch-Betrieb, analog der Arbeitsweise des Signalanalysators, vorgenommen werden, die eine weit bessere zeitliche Auflösung aufweisen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Korrelationsspektroskopie ist die Beobachtung der Diffusion von Makromolekülen.

In allen genannten Fällen zeichnet sich der hier verwandte optische Autoklav durch die Möglichkeit aus, Messungen in einem Druckbereich durchzuführen, die im Rahmen der dynamischen Lichtstreuung bisher nicht erreichbar waren.

Es soll noch erwähnt werden, daß in jüngster Zeit von Bohidar et al. /78/ eine Hochdruckzelle entwickelt wurde, die speziell für Streulichtmessungen bis zu einem Druck von 1000 bar ausgelegt ist. Diese Zelle gestattet zwar eine höhere Meßgenauigkeit als der hier vorgestellte Autoklav, kann jedoch nur bis zu einem geringeren Höchstdruck eingesetzt werden. Weiterhin können nur Messungen bei statischem Druck durchgeführt werden, wohingegen die in Kapitel 1 beschriebene Meßzelle auch für Drucksprungsuntersuchungen geeignet ist.

3. Drucksprunguntersuchungen mit Durchlichtdetektion:

Relaxationsmessungen an einem Metall/Farbstoff-System

3.1 Einleitung

Wird bei einem im Gleichgewicht befindlichen System ein äußerer Parameter, wie z.B. der Druck, sehr schnell im Vergleich zur Reaktionszeit des Systems geändert, so löst das einen Reaktionsvorgang zur Einstellung des neuen Gleichgewichtszustands aus. Dieser Ausgleichsvorgang wird als "chemische Relaxation" bezeichnet. Die Einstellung des neuen Gleichgewichts wird meist, wie im vorliegenden Fall auch, durch die Messung der zeitlichen Änderung der optischen Absorption beobachtet.

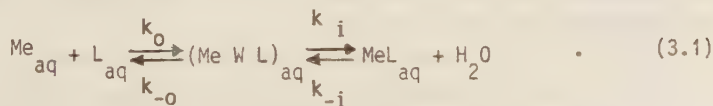
Um die Eignung des in Kapitel 1 beschriebenen Differenzdrucksprungauto-klaven für die Untersuchung von Lösungsreaktionen bei erhöhten Drücken zu zeigen, wurden einige Messungen an einem Metall/Farbstoff-System, das eine 1:1-Komplexbildung aufweist /79,80/, durchgeführt. Als zur Untersuchung in der aufgebauten Meßapparatur gut geeignet wurde das System Ni^{2+} /Murexid ausgewählt, da dies gleichzeitig eine relativ geringe Reaktionsenthalpie und ein hohes Reaktionsvolumen aufweist /14,81/.

In den nächsten Abschnitten werden die zur Beschreibung notwendigen theoretischen Grundlagen kurz skizziert sowie die Ergebnisse der vorliegenden Relaxationsmessungen im günstigsten Meßbereich präsentiert.

3.2 Grundlagen

a) Komplexbildungskinetik

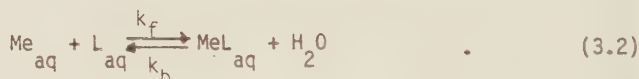
Für eine 1:1 Metall-Ligand-Komplexbildung gilt im allgemeinen folgender mehrstufiger Mechanismus für die Gesamtreaktion /3,81/:



Hierin bedeuten Me_{aq} bzw. L_{aq} das hydratisierte Metallion bzw. den hydratisierten Liganden und W die Abkürzung für eine Hydrathülle.

Zunächst tritt der Ligand in die äußere Hydrathülle des Metallions ein, Metallion und Ligand sind also noch durch eine Hydratschicht getrennt. Die so entstandene Spezies MeWL wird als "outer-sphere"-Komplex bezeichnet, k_f und k_b sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungs- bzw. Abbaureaktion dieses Komplexes. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Substitution eines Teils der Wassermoleküle der inneren Hydrathülle durch den Liganden. Es bildet sich ein "inner-sphere"-Komplex mit den Geschwindigkeitskonstanten k_i und k_{-i} .

Das für die Messungen ausgewählte Metall/Ligand-System Ni^{2+} /Murexid folgt dem hier beschriebenen Mechanismus. Bei diesem System kann die Konzentration des "outer-sphere"-Komplexes als stets klein gegenüber der des "inner-sphere"-Komplexes angesehen werden /81/. Für die Gleichung der Bruttoreaktion folgt daraus:



k_f und k_b sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion.

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion ist gegeben durch:

$$K = \frac{c_{\text{MeL}}}{c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{L}}} = \frac{k_f}{k_b} = f(T, p) \quad (3.3)$$

Sie ist abhängig von äußeren Parametern wie der Temperatur T und dem Druck p ; für Drucksprunguntersuchungen sind Reaktionen mit einer starken p -Abhängigkeit besonders interessant.

Erfolgt eine Verrückung eines Systems aus dem Gleichgewicht, wobei die Druckänderung gegenüber der Konzentrationsänderung sehr schnell, quasi rechteckförmig /14/ erfolgen muß, gilt für den zeitlichen Verlauf z.B. der Ligandenkonzentration:

$$-\frac{dc_{\text{L}}}{dt} = k_f \cdot c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{L}} - k_b \cdot c_{\text{MeL}} \quad (3.4)$$

Bezeichnet man mit x die Verrückung einer Spezieskonzentration von der nach der Störung sich neu einstellenden Gleichgewichtskonzentration c^e , so läßt sich Gleichung 3.4 umschreiben zu

$$\frac{dx}{dt} = -k_f \cdot (c_{Me}^e + x)(c_L^e + x) + k_b \cdot (c_{MeL}^e - x) \quad , \quad (3.5)$$

wobei sich die Geschwindigkeitskonstanten k auf den Sprungenddruck beziehen.

Setzt man voraus, daß die Störung des Gleichgewichts klein ist, so daß gilt

$$x = |\Delta c_{Me}| = |\Delta c_L| = |\Delta c_{MeL}| \ll (c_{Me}^e, c_L^e, c_{MeL}^e) \quad ,$$

erhält man unter Einbeziehung von Gleichung 3.3 eine Beziehung, die den exponentiellen Abbau einer Konzentrationsverrückung mit der Zeit, das heißt das Zulaufen auf das neue Gleichgewicht, wie folgt beschreibt:

$$x = x_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad . \quad (3.6)$$

Der Vorfaktor x_0 stellt hierbei die Auslenkung aus dem Gleichgewicht zum Zeitpunkt $t = 0$ dar. τ ist die sogenannte Relaxationszeit und ist durch die Gleichung

$$\frac{1}{\tau} \equiv k_f \cdot (c_{Me}^e + c_L^e) + k_b \quad (3.7)$$

definiert. Sie ist eine charakteristische Zeitkonstante, die die Geschwindigkeit des Zulaufens eines Systems auf seinen neuen Gleichgewichtszustand beschreibt.

Werden die Relaxationszeiten für verschiedene Spezieskonzentrationen, wobei meist $c_{Me} \gg c_L$ und somit $c_{Me} \approx c_{Me,0} = \text{const.}$ als Meßbedingung gewählt wird, gemessen und die reziproke Relaxationszeit gegen die Metall-einwaagekonzentration aufgetragen, so erhält man daraus Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b .

b) Amplitudenfaktor

In einer Lösung ist die Konzentrationsverschiebung einer beobachteten Spezies infolge der Änderung der Gleichgewichtslage des Systems abhängig von der Konzentration der Ausgangsstoffe zueinander. Dies wird durch den sogenannten Amplitudenfaktor /14,82/ beschrieben:

$$r \equiv \left[\frac{\partial c_{\text{MeL}}}{\partial \ln K} \right]_{T,p} \quad (3.8)$$

Bei einer einstufigen Reaktion in der Form von Gleichung 3.2 läßt sich die Änderung der Gleichgewichtskonstanten K als ein totales Differential schreiben:

$$d \ln K = \left[\frac{\partial \ln K}{\partial c_{\text{Me}}} \right]_{c_{\text{L}}, c_{\text{MeL}}} \cdot d c_{\text{Me}} + \left[\frac{\partial \ln K}{\partial c_{\text{L}}} \right]_{c_{\text{Me}}, c_{\text{MeL}}} \cdot d c_{\text{L}} + \left[\frac{\partial \ln K}{\partial c_{\text{MeL}}} \right]_{c_{\text{Me}}, c_{\text{L}}} \cdot d c_{\text{MeL}} \quad (3.9)$$

Es ist vorteilhaft, r als Funktion der Einwaagekonzentrationen $c_{\text{Me},o}$ und $c_{\text{L},o}$ sowie der Gleichgewichtskonstanten K zu kennen. Aus Gleichung 3.8 folgt nach einigen Umformungen unter Einbeziehung der Gleichungen 3.3 und 3.9 eine Beziehung für den Amplitudenfaktor:

$$r = \frac{K^{-1}}{2} \left[\frac{c_{\text{Me},o} + c_{\text{L},o} + K^{-1}}{((c_{\text{Me},o} - c_{\text{L},o})^2 + 2K^{-1}(c_{\text{Me},o} + c_{\text{L},o}) + K^{-2})^{1/2}} - 1 \right] \quad (3.10)$$

Diese Funktion läuft durch ein Maximum. Es empfiehlt sich, Meßbedingungen in der Nähe dieses Maximums einzustellen, um ein möglichst großes Meßsignal zu erhalten.

c) spektralphotometrische Beobachtung

Für die Lichtabsorption der Lösung in der Meßzelle gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-E} \quad \text{mit } E = d \cdot \sum_i \epsilon_i \cdot c_i \quad (3.11)$$

Da durch den Drucksprung eine Konzentrationsänderung der einzelnen Spezies hervorgerufen wird, gilt für die Extinktionsänderung ΔE :

$$\Delta E = d \cdot \sum_i \epsilon_i \cdot \Delta c_i \quad . \quad (3.12)$$

Ein zur Lichtintensitätsmessung eingesetzter Photomultiplier gibt eine Spannung proportional zur registrierten Lichtintensität ab. Für kleine Extinktionsänderungen ΔE gilt deshalb für die gemessene Spannungsänderung /14/:

$$\Delta U_{\text{Photo}} \sim \Delta I \approx I \cdot (-\Delta E) \quad . \quad (3.13)$$

Verwendet man zur Extinktionsmessung nur Licht entsprechend der Wellenlänge des Extinktionsmaximums einer der vorliegenden Spezies und sind die Absorptionsmaxima der einzelnen Spezies weit genug separiert, so folgt, daß die am Photomultiplier registrierte Spannungsänderung ΔU_{Photo} direkt proportional der Konzentrationsänderung des beobachteten Farbstoffs ist:

$$\Delta U_{\text{Photo}} \sim |\Delta c_i| \quad . \quad (3.14)$$

d) adiabatischer Effekt

Wird ein Drucksprung, wie im vorliegenden Fall, sehr schnell durchgeführt, so darf angenommen werden, daß es sich um einen adiabatischen Vorgang handelt. Für die Änderung der Gleichgewichtskonstanten K mit dem Druck gilt dann unter adiabatischen Bedingungen /18/:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad , \quad (3.15a)$$

bzw.:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{RT} \cdot \left[-\Delta V + \frac{\Delta H}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \right] \quad . \quad (3.15b)$$

Für die adiabatische Temperaturänderung mit dem Druck gilt ferner /11, 14/:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\alpha \cdot T}{\rho \cdot c_p} \quad , \quad (3.16)$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient, ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärmekapazität der Lösung bedeuten. Bei verdünnten Farbstofflösungen kann man in guter Näherung die Werte des reinen Wassers verwenden und erhält dann für $T = 298,2 \text{ K}$ /14/:

$$\frac{\alpha \cdot T}{\rho \cdot c_p} = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ K bar}^{-1} \quad .$$

Für Drucksprunguntersuchungen ist es günstig, ein Meßsystem mit einem möglichst großen Reaktionsvolumen $\Delta_r V^0$ und gleichzeitig kleiner Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0$ zu verwenden. Diese Voraussetzungen sind beim System Ni^{2+} /Murexid gut erfüllt, wie im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

3.3 Meßergebnisse beim System Nickel/Murexid

Am System Nickel/Murexid wurden bereits von einigen Autoren Relaxationsmessungen vorgenommen. So wurden von Jost /81/ T-Sprung-Untersuchungen bei 25°C bis zu Drücken von 1,5 kbar und von Wenzel /14/, ebenfalls bei 25°C , Drucksprungmessungen auf einen Enddruck von 1 bar durchgeführt. In diesem Kapitel soll nun der Einsatz der beschriebenen Drucksprungzelle (siehe Kapitel 1) für Drucksprünge an dem genannten System unter erhöhten Drücken beschrieben werden.

Die von den erwähnten Autoren für das System Ni^{2+} /Murexid ermittelten Daten sind /14,81/:

$$\Delta_r V^0 = 22,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad \Delta_r H^0 = -3,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad K = 1900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

bei 25°C , 1 bar und einer Ionenstärke $\mu = 0,1 \text{ M}$ an NaClO_4 .

Man erkennt hieraus, daß sich dieses Meßsystem hervorragend für Drucksprunguntersuchungen eignet. Das Verhältnis des Enthalpieeffektes aufgrund von adiabatischer Abkühlung oder Erwärmung zum Volumeneffekt beträgt nach Gleichung 3.15b demnach bei 25°C :

$$\left| \frac{\frac{\Delta_r H^0}{T} \cdot \frac{\alpha \cdot T}{\rho \cdot c_p}}{\Delta_r V^0} \right| \approx 0,01 \quad . \quad (3.17)$$

Bei Normaldruck kann der Anteil des Temperatureffektes an der Gesamtre-laxationsamplitude also vernachlässigt werden. Der Betrag der Reaktions-enthalpie fällt mit steigendem Druck, bis er bei $p = 560$ bar verschwin-det. Nach weiterer Druckerhöhung findet man einen Vorzeichenwechsel der Reaktionsenthalpie, sie hat dann bei etwa 1000 bar den gleichen Absolut-betrag wie bei 1 bar /81/. Dies bedeutet, daß die oben gezeigte Abschät-zung 3.17 Gültigkeit im Druckbereich bis mindestens 1000 bar besitzt.

Im Rahmen der Erprobung der vorgestellten neuen Meßzelle wurden einige positive Drucksprünge erfolgreich zu Testzwecken durchgeführt. Die im Rahmen dieses Kapitels vorgestellten Relaxationsmessungen entstammen je-doch sämtlich negativen Drucksprüngen mit einer Sprungamplitude von 150 bar. Sprungausgangstemperatur war hierbei jeweils 25°C (298,2 K), wobei der Betrag der adiabatischen Abkühlung (siehe Kapitel 3.2) noch abgezogen werden muß. Alle im weiteren genannten Messungen beziehen sich also auf eine Sprungendtemperatur von $T = 298$ K.

Zunächst wurde mit Hilfe der Normaldruckdaten des Systems $\text{Ni}^{2+}/\text{Murexid}$ der Amplitudenfaktor als Funktion der Metalleinwaagekonzentration berech-net. Als günstigste Einwaagekonzentration des Murexids wurde zum Errei-chen einer geeigneten Extinktion im Autoklavendurchlichtweg $c_{\text{Mu},0} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l gewählt. Der Verlauf des Amplitudenfaktors als Funktion von $c_{\text{Me},0}$ ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

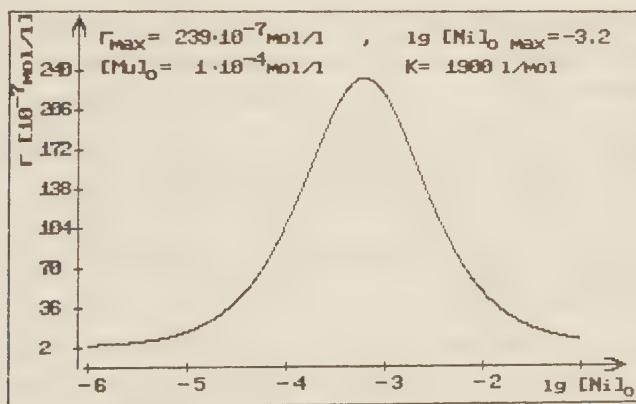


Abb. 3.1: Amplitudenfaktor im System $\text{Ni}^{2+}/\text{Murexid}$ als Funktion von $c_{\text{Me},0}$

Um ein möglichst großes Meßsignal zu erhalten, wurde für die folgenden Messungen diejenige Nickelioneneinwaagekonzentration gewählt, bei der der

Amplitudenfaktor einen Maximalwert aufweist, d.h. $c_{\text{Me},0} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Da sich die Gleichgewichtskonstante für die Komplexbildungsreaktion im System Ni^{2+} /Murexid mit dem Druck erniedrigt, verändert sich auch die Lage des Amplitudenfaktormaximums mit steigendem Druck. Bei einem Druck von 800 bar liegt die dem maximalen Meßeffekt entsprechende Metalleinwaagekonzentration etwa bei dem Doppelten der oben genannten Konzentration, wobei der Betrag des Amplitudenfaktors innerhalb von 2 % konstant bleibt. Die Konzentration $c_{\text{Me},0} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l Ni^{2+} wurde jedoch für alle Messungen beibehalten, da sich ein genügend großes Meßsignal ergab. Nach der Einwaage der Nickelsalz- und Murexidkonzentration wurden die Meßlösungen durch geeignete Zugabe von Natriumperchlorat auf eine Ionenstärke von $\mu = 0,1$ M gebracht, um die erhaltenen Meßergebnisse mit denen anderer Autoren /14,81/ vergleichen zu können. Eine prinzipielle Notwendigkeit zur Zugabe dieses Leitsalzes besteht jedoch nicht (siehe Kapitel 1). Der pH-Wert der Lösungen wurde durch Zutropfen von verdünnter Perchlorsäure auf etwa 4,0 - 4,5 eingestellt. Dies ist notwendig, da nach Geier /83/ die Relaxationszeiten des Systems nur in einem pH-Bereich von 3,0 bis 5,0 nicht durch Hydrolyseeffekte beeinflußt werden. Leider zersetzt sich das freie Murexidion jedoch umso schneller, je höher die Wasserstoffionenkonzentration ist. Die Meßlösungen sowie die Stammlösungen mußten deshalb täglich frisch angesetzt werden.

Die verwendeten Chemikalien waren:

Murexid (Ammoniumpurpurat)	Fa. Riedel-De Haën AG,
Natriumperchlorat	Fa. Riedel-De Haën AG,
Nickelperchlorat	Fa. Fluke AG .

Alle Chemikalien besaßen p.a. Qualität, auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Das verwendete Wasser war doppelt destilliert.

Alle im folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich also auf eine Lösung der Konzentrationen:

$$\begin{array}{ll} c_{\text{Ni},0} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} & ; \quad c_{\text{Mu},0} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ \text{pH} = 4,3 \text{ (HClO}_4\text{)} & ; \quad \mu = 0,1 \text{ M (NaClO}_4\text{)} \end{array}$$

Die Spektren einer solchen Lösung in Abhängigkeit vom Druck sind in Abbildung 3.2 zu sehen. Im unteren Teil der Abbildung ist die Strukturformel des Murexids, des Anions der Purpursäure, eingezeichnet, das auch als H_4F^- geschrieben werden kann.

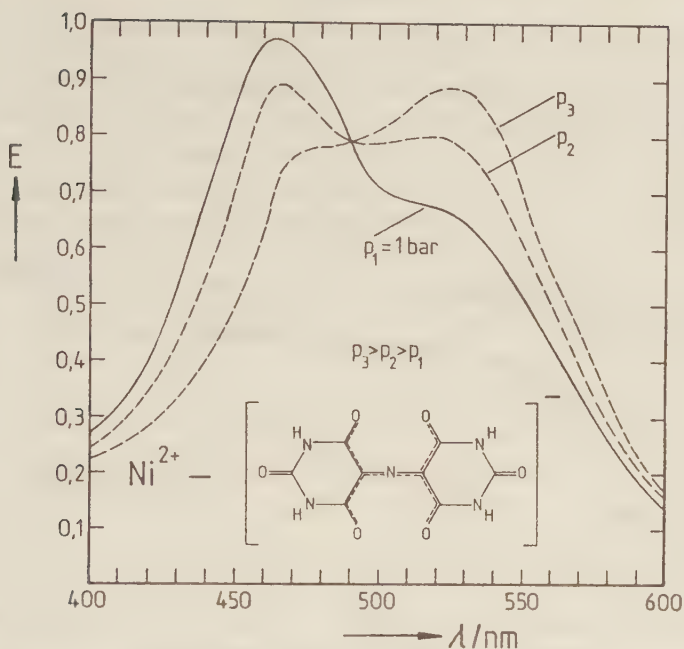


Abb. 3.2: Spektren des Systems Ni^{2+} /Murexid bei verschiedenen Drücken. Bedingungen siehe Text.

Die durchgezogene Linie für $p = 1 \text{ bar}$ entstammt einer eigenen Messung (Beckmann Spektralphotometer, Modell Acta CIII), die gestrichelten Spektren entsprechen Messungen von Jost /81/, die auf die hier vorliegenden Konzentrationsverhältnisse adaptiert wurden. Man erkennt, daß sich mit steigendem Druck das Gleichgewicht zugunsten des freien Murexidions, das ein Extinktionsmaximum bei 520 nm aufweist, verschiebt. Gleichzeitig nimmt die Konzentration des Ni/Murexid-Komplexes mit einem Extinktionsmaximum bei 460 nm mit dem Druck ab. Der auftretende, scharfe isosbestische Punkt weist hierbei auf ein einfaches Indikatorgleichgewicht, d.h. eine 1:1-Komplexbildung, hin. Aus der Messung solcher Spektren für verschiedene Drücke und Metalleinwaagekonzentrationen gewann Jost vermittlels einer Hildebrand-Benesi-Auftragung die Werte für die Gleichgewichtskonstante K als Funktion des Drucks. Die so erhaltenen Werte wurden bei der weiter oben beschriebenen Berechnung des Amplitudenfaktors benutzt.

Alle vorliegenden Messungen wurden bei einer Quecksilberlinienwellenlänge von $\lambda = 546 \text{ nm}$ mittels eines negativen Drucksprungs durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt eine erhaltene Relaxationskurve im erhöhten Druckbereich mit der dazugehörigen Drucksprungscharakteristik.

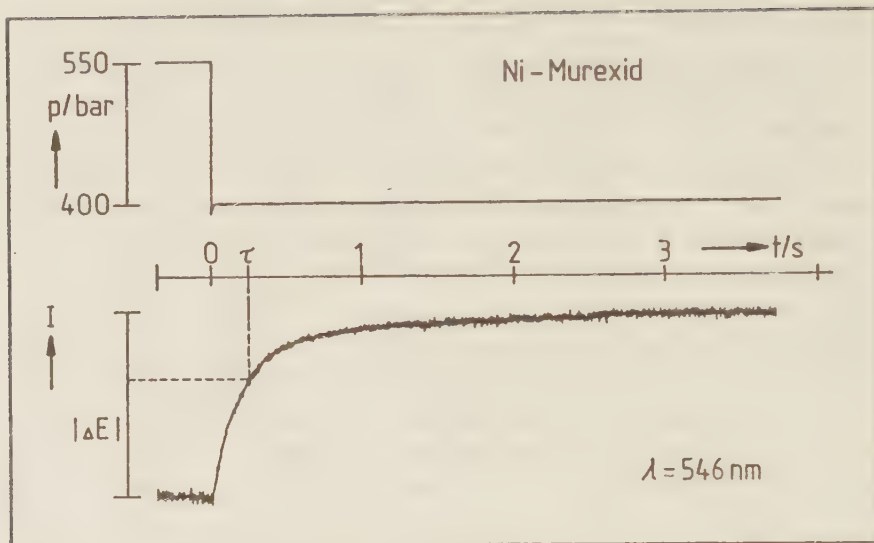


Abb. 3.3: typische Relaxationskurve im System Nickel/Murexid unter erhöhtem Druck. Bedingungen siehe Text.

Man erkennt, daß für den Sprung von 550 bar auf 400 bar der Druckverlauf fast stufenförmig ist. Für den Verlauf der Murexidkonzentration mit der Zeit ergibt sich ein exponentielles Verhalten, wie in Gleichung 3.6 beschrieben.

Wegen des nicht so umfangreichen, vorliegenden experimentellen Materials wurde auf eine automatisierte Auswertung durch eine EDV-Anlage (siehe Kapitel 2) verzichtet. Die Meßkurven wurden graphisch von Hand ausgewertet. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen: die in regelmäßigen Zeitintervallen mit einem Lineal ausgemessenen Abstände der Meßpunkte von der verlängerten Grundlinie wurden logarithmiert und einer linearen Regression als Funktion der Zeit zugeführt. Es ergaben sich in allen Fällen gute Geraden, aus deren Steigung die Relaxationszeit τ bestimmt wurde.

Bei einigen wenigen Meßkurven war es etwas schwieriger, den exakten Verlauf der Grundlinie zu finden. Hier trat folgender nicht ganz geklärter Effekt auf: nach einem anfänglichen starken exponentiellen Ansteigen und einem darauf folgenden Einlaufen der Meßkurven auf einen konstanten Grundlinienwert wiesen die Kurven im Langzeitbereich ein weiteres Ansteigen auf. Die Herkunft dieses Effektes ist unbekannt, eventuell ist er mit einer leichten, beginnenden Undichtigkeit der Meßzelle zu erklären. Da jedoch alle Meßkurven eine bis zu dem Einlaufen auf einen anfänglichen

Grundlinienwert gleiche Gesamtrelaxationsamplituden aufwiesen und die Anpassung der logarithmierten Kurven unter Benutzung dieser Grundlinie sehr gute Geraden ergab, muß angenommen werden, daß es sich beim Ansteigen der Meßkurven im Langzeitbereich um ein Artefakt handelt. Der Versuch, die Langzeitvariation dieser nur wenigen Meßkurven in die Auswertung mit einzubeziehen, führte zu keinem Erfolg.

Die Abhängigkeit der gemessenen Relaxationszeiten vom Sprungendruck bei jeweils gleicher Sprungamplitude von 150 bar ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

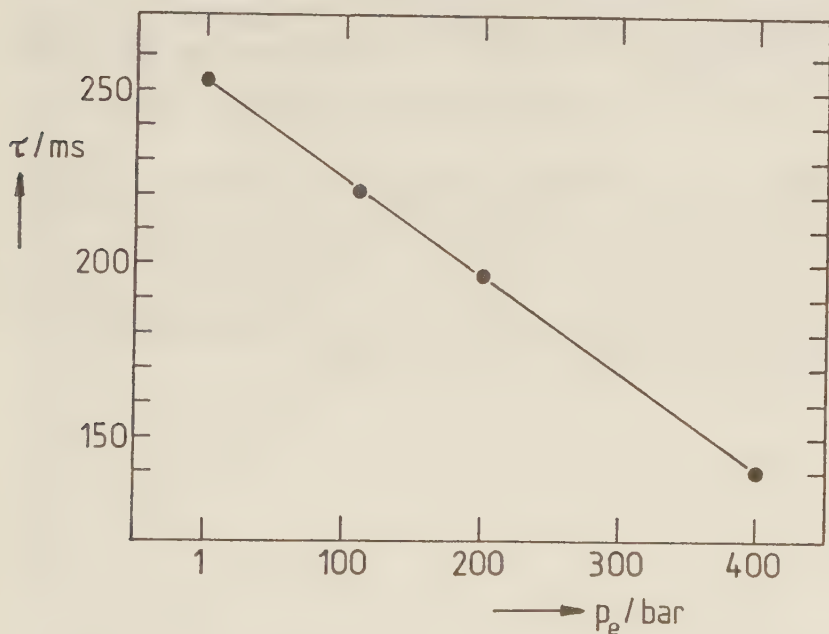


Abb. 3.4: Relaxationszeit im System Ni^{2+} /Murexid als Funktion des Sprungendrucks. Meßbedingungen siehe Text.

Die Einstellung des Gleichgewichts für die Meßlösungen der angegebenen Konzentration erfolgt mit zunehmendem Druck schneller, d.h., die Relaxationszeit nimmt mit zunehmendem Sprungendruck linear ab. Eine Anpassung an eine lineare Gleichung ergab:

$$(\tau/\text{ms}) = a + b \cdot (p/\text{bar}) \quad \text{mit } a = 253 \quad \text{und } b = -0,28.$$

Da nur bei einer Arbeitskonzentration gemessen wurde, war eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b nach Gleichung 3.7 nicht mög-

lich.

Die hier gemessenen Relaxationszeiten stimmen im Zeitbereich mit den von Jost /81/ und Wenzel /14/ erhaltenen Werten überein, obwohl diese Autoren meist bei höheren Metallionenkonzentrationen arbeiteten. Ein Abnehmen der Relaxationszeiten mit dem Druck ist ebenfalls von Jost gefunden worden. Da dieser Autor den hier vorliegenden Konzentrationsbereich jedoch nur streifte, ist es nicht möglich festzustellen, ob auch in seiner Arbeit eine lineare Abhängigkeit mit dem Druck auftrat. Bei erheblich höheren Nickelionkonzentrationen sollte sich nach Jost eine Umkehrung der Druckabhängigkeit der Relaxationszeiten ergeben, d.h., diese sollten dann mit steigendem Sprungendruck zunehmen. Eine Überprüfung dieses Sachverhalts mittels der Differenzdrucksprungmethode bleibt zukünftigen Messungen vorbehalten.

Im Rahmen dieses Kapitels wurde gezeigt, daß die aufgebaute Differenzdrucksprunganlage für Relaxationsmessungen an Komplex-Farbstoffsystemen im Durchlichtweg sehr gut geeignet ist. Eine weitere Untersuchung des hier vorgestellten Systems Nickel/Murexid unter hohen Drücken, insbesondere bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen zur Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, muß noch erfolgen.

4. Drucksprunguntersuchungen mit Streulichtdetektion:

Messungen zur Kinetik von flüssig/flüssig-Entmischungen

4.1 Einleitung und Problemstellung

Flüssig/flüssig-Entmischungen verlaufen so schnell, daß sie nur unter Verwendung transienter Methoden und eines sehr schnellen Detektionsverfahrens messend verfolgt werden können. Es hat sich als günstig erwiesen, eine solche Entmischung durch sprunghafte Änderung eines äußeren Parameters (Relaxationsverfahren) einzuleiten und ihr Fortschreiten durch die Registrierung von Durchlicht- bzw. Streulichtverläufen zu beobachten.

Erste Experimente in dieser Richtung wurden am Lehrstuhl durch Jost /81/ im Rahmen seiner Habilitation durchgeführt. Er benutzte ein Temperatursprungverfahren, durch das er innerhalb von Mikrosekunden in das Entmischungsgebiet einer Pyridin/Wasser/KCl-Mischung eindringen konnte. Der Ablauf der Phasentrennung wurde in Form der Transmissionsänderung detektiert.

Eine Erweiterung der Untersuchungsmethode wurde von Limbach /84/ erarbeitet: durch die Registrierung des Streulichts unter einem Streuwinkel von 90° konnte der Verlauf der Entmischung nun anhand der Mie'schen Streulichttheorie (siehe Kapitel 4.3) interpretiert werden.

Wenzel /16/ schließlich veränderte das Verfahren zur Anwendung der Drucksprungtechnik, die es erlaubte, innerhalb eines Zeitraums von etwa 100 Mikrosekunden in das Entmischungsgebiet einzudringen. Auf diese Weise konnten auch binäre Systeme ohne die Notwendigkeit der Leitsalzaddition untersucht werden. Durch seine Streulichtuntersuchungen am System 2-Butoxyethanol/Wasser fand er innerhalb der Mischungslücke eine kinetische Barriere, die er mit dem Konzept der Spinodalen (siehe Kapitel 4.2) zu korrelieren versuchte.

Seine Messungen wurden von Dittmann /85/ bestätigt, der eine ähnliche kinetische Barriere auch in einem ausgesuchten Polymerensystem fand.

Analoge Änderungen in der Entmischungskinetik in Funktion der Eindringtiefe in ein Entmischungsgebiet wurden von Metz /86,87/ bei Drucksprunguntersuchungen an gas/flüssig-Systemen gefunden.

Um den Verlauf von Entmischungen in einem späteren Zeitbereich studieren zu können, baute Wenzel /16/ eine Mikroskopzelle auf, in der er und später Dittmann /88/ den Verlauf der Alterung in einem inhomogenen System anhand des Wachstums von Tröpfchen einer ausgeschiedenen Phase und deren

Koagulation beobachtete. Diese Untersuchungen liegen allerdings in einem Zeitbereich, der mehrere Größenordnungen länger als der bei den transienten Methoden verwendete ist.

Zusätzlich fand Dittmann /88/ ausgeprägte Strukturbildungen in einem Spätstadium der Phasentrennung. Seine Untersuchungen werden zur Zeit von Zander /89/ fortgesetzt.

Eine Zusammenfassung aller Arbeitstechniken und ausgewählter Ergebnisse ist in /24/ zu finden.

Im Rahmen dieser bisher am Lehrstuhl durchgeführten Arbeiten sollte nun eine optische Hochdruckzelle entwickelt und aufgebaut werden, mit der Drucksprünge konstanter Amplitude im Gesamtdruckbereich bis 2,5 kbar und im Temperaturbereich von 5 °C bis 200 °C möglich sind. Neben Transmissions- und Streulichtuntersuchungen bei statischem Druck (siehe Kapitel 2) sollte es diese Zelle ermöglichen, die Untersuchungen zum Entmischungsverhalten binärer, niedermolekularer Mischsysteme von Wenzel /16/ und Dittmann /85/ auf den Hochdruckbereich zu erweitern.

Die Konstruktion bzw. technische Auslegung dieses optischen Autoklaven wurde bereits in Kapitel 1 beschrieben. Im folgenden wird ihr Einsatz für Entmischungsstudien an einem quasibinären flüssigen System dargestellt, das eine im T,p,x-Raum geschlossene Mischungslücke aufweist. Trotz erheblicher technischer Meßschwierigkeiten gelang es, erste Meßkurven über die Kinetik der Phasentrennung in Funktion der Übersättigung aufzunehmen; dies wird in Kapitel 4.7 beschrieben.

Die Grundlagen für die Phasentrennung in dem untersuchten Meßsystem sowie die Detektionsmethode zur Feststellung des Entmischungsstadiums sollen zunächst dargestellt werden, danach folgt die Beschreibung der Ausführung der Messungen und der Auswertung der erhaltenen Meßkurven.

4.2 Grundlagen der Phasentrennung in flüssigen Mischsystemen

Das Phänomen der begrenzten Mischbarkeit in flüssigen Mehrkomponentensystemen ist seit langem bekannt. Eine grundsätzliche thermodynamische Behandlung dieser Erscheinungen wurde bereits 1876 von J.W. Gibbs vorgestellt. Da diese Behandlung in einigen Übersichtsartikeln der jüngeren Literatur /67,90/ bereits ausführlich dargestellt wurde, soll an dieser

pelberührungstangenten (gestrichelte Linie) wiedergegeben. Die Doppelberührungspunkte A und D beschreiben die Konzentrationen der beiden koexistierenden Phasen x_2^I und x_2^{II} . Eine grundsätzliche Betrachtung, die fordert, daß ein System im Gleichgewicht eine minimale Gibbsenergie aufweisen muß, führt zu der Bedingung, daß der Verlauf der $G_m(x)$ -Kurve eine positive Krümmung aufweisen muß, damit ein System gegen einen Zerfall in zwei Phasen stabil ist.

$$\left[\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right]_{T,p} > 0 \quad : \quad \text{einphasiger Zustand stabil,}$$

$$\left[\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right]_{T,p} < 0 \quad : \quad \text{heterogener Zustand stabil,} \quad (4.2)$$

$$\left[\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right]_{T,p} = 0 \quad : \quad \text{Stabilitätsgrenze}$$

Betrachtet man Abbildung 4.1, so erkennt man, daß außerhalb der Punkte A und D zu den Rändern der Auftragung hin eine Phase stabil gegen einen Zerfall ist und sich zwischen den Punkten B und C, den Wendepunkten der $G_m(x)$ -Kurve, das instabile Gebiet befindet. Zwischen den Punkten A und B bzw. C und D ist eine Mischung der Zusammensetzung x_c zwar gegen den Zerfall in benachbarte Phasen stabil, jedoch ist der Zerfall in zwei Phasen der Gleichgewichtskonzentrationen x_2^I und x_2^{II} energetisch bevorzugt. Ein solches Gebiet, in dem der Zerfall in koexistierende Phasen teilweise über längere Zeit gehindert sein kann, wird metastabil genannt.

Betrachtet man eine Schar von $G_m(x)$ -Kurven für verschiedenen Temperaturen, so kann der Fall eintreten, daß sich die Punkte B und C sowie A und D solange mit steigender oder fallender Temperatur aufeinander zubewegen, bis sie in einem Punkt CP zusammenfallen. Ein solcher Punkt wird kritischer Entmischungspunkt genannt und ist in Abbildung 4.1 für eine obere wie auch für eine untere Grenztemperatur eingezeichnet. Für einen solchen Punkt gelten die Bedingungen:

$$\left[\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right]_c = 0, \quad \left[\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_2^3} \right]_c = 0 \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial^4 G_m}{\partial x_2^4} \right]_c > 0 \quad (4.3)$$

Verbindet man nun alle durch eine $G(x)=f(T)$ -Kurvenschar erhaltenen Punkte der Doppelberührungstangenten A und D und auch die Wendepunkte B und C , so erhält man in einer $T(x)$ -Auftragung die verschiedenen Zustandsbereiche für die stoffliche Stabilität, wie es im Zentrum der Abbildung 4.1 angedeutet ist. Hier ist der Sonderfall einer geschlossenen Mischungslücke dargestellt, ähnlich wie sie im Fall des noch zu beschreibenden verwendeten Meßsystems (siehe Kapitel 4.5) vorliegt. Außerhalb der durchgezogenen Linie, der Konnodalen, sind die Mischungspartner in jedem Verhältnis mischbar, innerhalb der gestrichelten Linie, der Spinodalen, findet spontaner Zerfall in zwei Phasen statt. Der Bereich zwischen der gestrichelten und der durchgezogenen Linie ist der metastabile Bereich.

Da gilt

$$D_{12} \sim \left[\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right]_{T,p}, \quad (4.4)$$

ergibt sich für den binären Diffusionskoeffizienten D_{12} nach Gleichung 4.2 und 4.3 sowohl auf der Spinodalen als auch am kritischen Punkt $D_{12} = 0$. Innerhalb des instabilen Bereichs hat er sogar "negative" Werte, was einem Teilchentransport entgegen dem Konzentrationsgradienten entspricht. Dies bedeutet, daß selbst kleinste Fluktuationen verstärkt werden und zu spontanem Phasenzерfall führen.

Betrachtet man den Verlauf von Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit eines weiteren Parameters, des Drucks p , so findet man, daß sich Mischungslücken mit steigendem Druck sowohl weiter öffnen wie auch verengen können. Das in dieser Arbeit verwendete Meßsystem weist eine Erhöhung der Löslichkeit (der gegenseitigen Mischbarkeit) mit steigendem Druck auf, bis jenseits eines sogenannten hyperkritischen Punktes Mischungen jeglicher Konzentration gegen Phasenzерfall stabil werden. Eine Zusammenstellung aller möglichen und auch bereits experimentell gefundenen Entmischungsflächen im T,p,x -Raum ist bei Schneider /67/ zu finden.

In jüngster Zeit ist es sogar gelungen, solche Entmischungsflächen, genau entsprechend realen Systemen, mit Hilfe eines Ising-ähnlichen Gittermodells zu berechnen /91/. Alle Abhängigkeiten von Temperatur, Druck und auch der Konzentration einer dritten Komponente (Elektrolyt) können richtig auch bis zu hyperkritischen Punkten wiedergegeben werden /75/.

Die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für Entmischungsflächen im T, p, x -Raum sind seit langer Zeit bekannt. Wie jedoch gelangt ein System nach einer äußeren Störung vom anfänglich homogenen Zustand in seinen neuen, heterogenen Gleichgewichtszustand, das heißt, auf welche Weise geht die Phasentrennung vonstatten?

Zu dieser Frage liegt bei flüssigen Mischsystemen sehr umfangreiches theoretisches, jedoch wenig experimentelles Material vor /92-102/. Auch hier sollen nur kurz die wesentlichen Grundprinzipien dargestellt werden. So existieren für den zeitlichen Anfangsbereich einer Entmischung zwei wesentliche Konzepte.

Die Keimbildungstheorie gilt im metastabilen Bereich /92-99/ und die Theorie der spinodalen Entmischung für den instabilen Bereich /92-97, 100/. (Eine Darstellung der Theorie der Clusterbildung, die diese beiden Konzepte vom mikroskopischen Standpunkt aus zu vereinen sucht, findet man in /92/.) Die Keimbildungstheorie geht davon aus, daß sich nach dem Überschreiten der Phasengrenzlinie im metastabilen Bereich kleine, kugelförmige Keime der zweiten Phase bilden, die sich mit der Mutterphase im labilen Gleichgewicht befinden. Diese Keime, sofern sie einen kritischen Radius überschreiten, wachsen diffusionskontrolliert weiter, bis keine Konzentrationsübersättigung des Systems mehr vorliegt. Danach tritt bis zur vollständigen makroskopischen Phasentrennung ein Alterungsprozeß ein, in dem sich die Struktur des heterogenen Systems durch Umlösung oder Koagulation der Tröpfchen der ausgeschiedenen Phase weiter vergrößert.

Bei dem Prinzip der spinodalen Entmischung geht man davon aus, daß sich bei Sprüngen in das instabile Gebiet keine diskreten Keime mit scharfer Grenzfläche mehr bilden, sondern daß sich jede diffuse Konzentrationsfluktuation aufgrund des "negativen" Diffusionskoeffizienten selbst verstärkt, das heißt, daß die Teilchen sozusagen "uphill" fließen. Nach dem Abbau der Übersättigung tritt auch hier eine Alterungsphase ein.

Da in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in eine Mischungslücke offenbar zwei Mechanismen der Phasentrennung konkurrieren, ist die Frage interessant, ob diese Annahmen auch experimentell verifizierbar sind. Tatsächlich fanden Wenzel /16/, Dittmann /85/ und Metz /86/ eine dramatische Änderung in der Geschwindigkeit der Phasentrennung in Abhängigkeit von der anfänglichen Übersättigung des Meßsystems. Inwieweit die gefundenen Meßergebnisse mit dem Konzept der Spinodalen korrelierbar sind, bleibt jedoch unklar.

Einige Autoren /101,102/ verwandten besonderes Interesse in das Auffinden der Spinodalen. Für einige, allerdings sehr langsam entmischende Polymersysteme gelang ihre Auffindung anhand einer besonderen Meßmethode (PICS).

Eine weitere, sehr interessante Entwicklung der jüngsten Zeit im Bereich der theoretischen Berechnung von Phasentrennungsvorgängen soll nicht unerwähnt bleiben: so gelang es Schoen et al. /103/, mittels molekulardynamischer Berechnungen an Lennard-Jones-Flüssigkeiten Phasentrennungen bis in den Bereich von 10^{-9} Sekunden hin zu verfolgen. Da jedoch alle experimentellen Anstrengungen im Rahmen unserer Arbeitsgruppe nur eine beste Zeitauflösung von 10^{-4} Sekunden gestatteten, ist eine Korrelation mit den von Schoen gefundenen Ergebnissen bisher noch nicht möglich. Es muß weiteren MD-Berechnungen an Großcomputern vorbehalten bleiben, den Unterschied in der Zeitauflösung von fünf Größenordnungen zu verringern.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun überprüft werden, ob die von Wenzel /16/ mit Normaldrucksprung gefundene kinetische Barriere auch mit dem neuen Differenzdrucksprungautoklaven (siehe Kapitel 1) bei Entmischungsversuchen im erhöhten Druckbereich gefunden werden kann. Diese Fragestellung wird in Kapitel 4.7 diskutiert.

4.3 Streulichttheorie nach Mie

Nimmt man an, daß nach dem Überschreiten einer Phasengrenzlinie sich eine neue, zweite Phase in Form kleiner, homogener, isotroper und kugelförmiger Tröpfchen, deren Radius mit der Zeit stark anwächst, von der Mutterphase abscheidet, so ist bei Streulichtuntersuchungen die Interpretation der Meßergebnisse mit Hilfe der Rayleigh-Theorie (siehe Kapitel 2.2) nicht mehr möglich, da diese sich auf Teilchen bezieht, deren Radius kleiner als $\lambda/20$ sein muß. Limbach /84/ benutzte erstmals die Mie-Theorie /104-108/ zur Deutung der Streulichtverläufe bei seinen Entmischungsexperimenten. Die Theorie und die Bedingungen für ihre Anwendbarkeit im Rahmen der vorliegenden Versuche sei im folgenden kurz beschrieben.

Trifft eine ebene, harmonische Welle (siehe Gleichung 2.1) auf ein isotropes, homogenes Medium, so gelten die Maxwell'schen Gleichungen

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad , \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (4.5)$$

mit den Randbedingungen

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad \text{und} \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0$$

wobei $k^2 = \omega^2 \cdot \epsilon \cdot \mu$ ist. Für einfache geometrische Gebilde, im vorliegenden Fall kugelförmige Tröpfchen mit scharfer Grenzfläche, lassen sich die Gleichungen integrieren. Nach einer Transformation von Gleichung 4.5 in Polarkoordinaten erhält man die Wellengleichung

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2 (r \cdot \pi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \pi}{\partial \varphi^2} + k^2 \cdot \pi = 0, \quad (4.6)$$

worin π eine skalare Wellenfunktion darstellt. Anders formuliert lautet Gleichung 4.6

$$\nabla^2 \pi + k^2 \pi = 0, \quad (4.7)$$

sie ist die allgemeine Formulierung von Gleichung 4.5 in Polarkoordinaten. Das skalare Potential π kann in einem Produktansatz separiert werden

$$\pi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Phi(\vartheta) \cdot \Theta(\varphi), \quad (4.8)$$

wobei nun nur noch die einzelnen Faktoren als Funktion einer einzigen Variablen gelöst werden müssen. Diese Einzeltermen beinhalten jedoch recht komplizierte Reihenentwicklungen von Zylinder- und Kugelfunktionen, so daß für ihre numerische Lösung, zumal meist eine schlechte Konvergenz der Reihen vorliegt, ein Computer eingesetzt werden muß.

Für die Streulichtintensität in der Visionsebene ($\varphi = \pi/2$) erhält man komplizierte Beziehungen der Form

$$\begin{aligned} I_v &= f(\vartheta, \lambda, \alpha) & \text{und} \\ I_h &= f(\vartheta, \lambda, \alpha) & ; \quad I_{\text{ges}} = I_v + I_h \end{aligned} \quad (4.9)$$

worin I_v der vertikal polarisierte und I_h der horizontal polarisierte Anteil der Gesamtlichtintensität ist. Da keine Versuche mit Polarisationsfiltern durchgeführt wurden, wird im folgenden nur die Gesamtstreuintensität I_{ges} betrachtet.

Die Beziehungen 4.9 enthalten neben dem Streuwinkel ϑ und der Wellenlänge λ den wichtigen Größenparameter α

$$\alpha = \frac{2\pi \cdot r \cdot (n' / n'')}{\lambda_0}, \quad (4.10)$$

der den Radius r der streuenden Kügelchen enthält und für die Konvergenz der weiter oben genannten Reihenentwicklungen bestimmend ist. λ_0 bedeutet die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, und (n'/n'') ist das Verhältnis der Brechungsindices der ausgefallenen Tröpfchen zur Mutterphase.

Über die Beziehungen 4.9 läßt sich somit in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius die Streulichtintensität an jedem Punkt im Raum berechnen. Zieht man den endlichen Öffnungswinkel der vorgestellten Streulichtzelle in Betracht, so müssen diese Intensitäten noch für den Gesamtstreubereich von 85° bis 95° aufsummiert werden. Limbach /84/ gelang es mit Hilfe eines von ihm entwickelten Computerprogramms, diese Gesamtstreulichtintensität in Funktion des Größenparameters α zu berechnen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

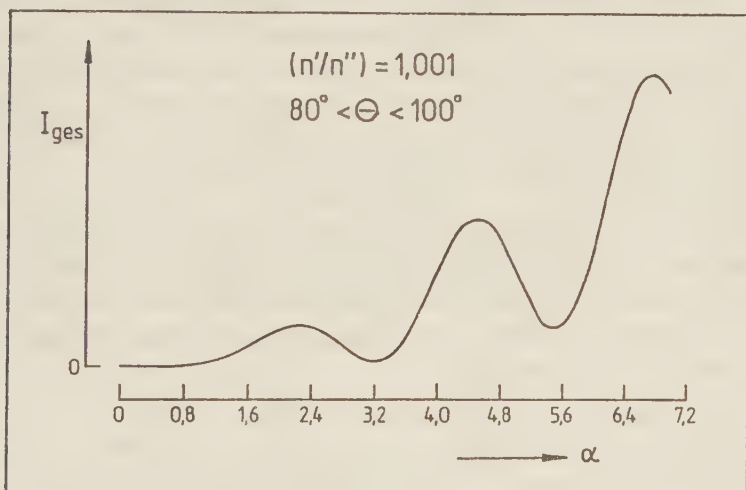


Abb. 4.2: Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Größenparameter α nach /84/

Zwar ist in diesem Fall über einen Winkelbereich von 80° bis 90° integriert, das Ergebnis unterscheidet sich jedoch nicht von dem für die Integration von 85° bis 95° . In Abbildung 4.2 erkennt man eine stetige Abfolge von Maxima und Minima in der Gesamtstreulichtintensität, wobei die Höhe von aufeinander folgenden Maxima etwa quadratisch anwächst.

Bestimmend für den Verlauf und insbesondere den Betrag der Lichtintensität ist weiterhin das Verhältnis der Brechungsindices (n'/n'') , was in den durchgeführten Versuchen recht nahe bei eins lag. Rechnungen zeigen,

daß für verschiedene Brechungsindexverhältnisse in der Nähe von eins und unterschiedliche Öffnungswinkel um einen Mittelwert von 90° herum das erste Mie'sche Maximum immer in einem Bereich von $\alpha = 2$ bis 2,5 liegt. Dieses Maximum beschreibt (wie die anderen auch) bei ansonsten festgelegten äußeren Versuchsbedingungen einen ganz bestimmten Kugelradius, das heißt, einen genau definierten Zustand des entmischenden Systems. Die verstrichene Zeit bis zum Erreichen dieses definierten Zustands ist die für die später zu beschreibenden Versuche relevante Meßgröße.

Eine Einschränkung der Anwendbarkeit der Mie-Theorie auf reale Meßsysteme muß noch erwähnt werden: die Theorie gilt streng genommen nur für eine monodisperse Kugelnverteilung unter Ausschluß von Mehrfachstreuung. Dies erklärt, warum gemessene Streulichtverläufe in Funktion der Zeit t (und damit als Funktion von $\alpha(r)$) meist nur bis zum ersten Mie'schen Maximum mit dem von der Theorie vorhergesagten Verlauf übereinstimmen. In einem späteren Wachstumsstadium der Tröpfchen wird sich eine anfänglich scharfe Radienverteilung immer weiter verbreitern und auch zunehmende Vielfachstreuung einsetzen. Eine Auswertung der gemessenen Streulichtkurven bis zum ersten Maximum ist jedoch in der Regel möglich.

Ein Sonderfall der Mie'schen Streulichttheorie ergibt sich für sehr kleine Kugelradien $\alpha \ll 1$. In diesem Fall können die weiter oben genannten Reihenentwicklungen der Zylinder- und Kugelfunktionen wegen guter Konvergenz nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Man erhält dann für die Streulichtintensität die Beziehung:

$$I = \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot r^6}{R^2 \cdot \lambda^4} \cdot \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]^2 \quad ; \quad n = n^* / n^\infty \quad . \quad (4.11)$$

Man sieht, daß die schon in Kapitel 2 erwähnte Rayleigh-Gleichung 2.4 für die Streulichtintensität als Spezialfall für sehr kleine Kugeln in der Mie-Theorie enthalten ist. Die in Gleichung 2.5 beschriebene Erweiterung der Rayleigh-Gleichung für diffuse Fluktuationen von großer Reichweite (nahe am kritischen Punkt) kann für den hier vorliegenden Fall der Bildung eines heterogenen Systems nicht verwendet werden, da hier zwar auch große, aber immer kugelförmige Tröpfchen mit einer scharfen Grenzfläche vorliegen, so wie es durch die Mie-Theorie vorausgesetzt wird.

4.4 Ausführung der Messungen

Der Gang einer Messung wurde im wesentlichen bereits in Kapitel 1.7 beschrieben. An dieser Stelle sollen nur noch einmal die unterschiedlichen Arbeitsprinzipien bei Normaldrucksprung und Differenzdrucksprung dargestellt werden. Eine graphische Gegenüberstellung der Arbeitsweisen ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

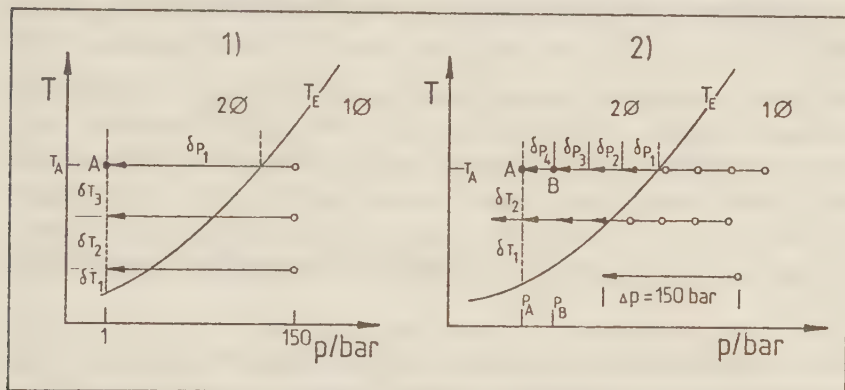


Abb. 4.3: Verschiedene Arbeitstechniken bei Normal(1)-
bzw. Differenzdrucksprung (2)

Im linken Teil (1) von Abbildung 4.3 ist das Arbeitsprinzip des Sprungautoklaven von Wenzel /16/ und Dittmann /85/ dargestellt, der nur Relaxationen auf Normaldruck zuließ. Bei einer konstanten Sprungamplitude können verschiedene Eindringtiefen in das Zweiphasengebiet (2ϕ) nur durch die Variation der Absprungtemperatur erreicht werden. Um eine Meßreihe, die bei größtmöglicher Eindringtiefe bei Punkt A enden soll, durchzuführen, wird bei aufeinander folgenden Sprüngen die Meßtemperatur sukzessive gesteigert, so daß nacheinander bei Übersättigungen entsprechend δT_1 , $(\delta T_1 + \delta T_2)$ und $(\delta T_1 + \delta T_2 + \delta T_3)$ gemessen werden kann. Die steigende Einsprungtiefe bei einer Meßreihe kann also nur als Funktion der Temperatur dargestellt werden.

Demgegenüber steht das weit flexiblere Prinzip des Differenzdrucksprungs. Hier kann bei Kenntnis des genauen Verlaufs der Entmischungstemperaturen T_E (der Konnodalen) der Übersättigungsgrad sowohl auf der T - als auch auf der p -Achse festgelegt werden. Um z.B. den Punkt A ((2) in Abbildung 4.3) im Zweiphasengebiet zu erreichen, sind die Formulierungen $(\delta T_1 + \delta T_2)$

und $(\delta p_1 + \delta p_2 + \delta p_3 + \delta p_4)$ als Grad der Übersättigung völlig äquivalent. Entsprechendes gilt für das Erreichen des Punktes B. Die Absprungpunkte für die Messungen (leere Kreise) können jetzt sowohl in der Temperatur als auch im Druck variiert werden. Da es wegen der großen Wärmekapazität des Autoklaven erheblich einfacher ist, die Phasengrenzlinie bei konstanter Temperatur durch Änderung des Drucks festzulegen als umgekehrt, werden im folgenden die Einsprungtiefen in die Mischungslücke nur noch durch die Druckdifferenzen von Sprungendpunkt und Entmischungsdruck δp_i dargestellt.

Auf eine Korrektur der Sprungendtemperatur entsprechend der adiabatischen Abkühlung, wie sie in Kapitel 3.3 erläutert ist, wurde bisher verzichtet, da die Wärmekapazität und der Ausdehnungskoeffizient der Mischung unter Druck nicht bekannt waren. Dieses Problem zeigte sich auch bei Arbeiten von Metz /86,87/, die auch Differenzdrucksprünge, allerdings in einem erheblich niedriger liegenden Druckbereich, an flüssig/gas-Lösungen durchführte.

Durch die Beschränkung der Normaldrucksprungautoklaven /16,85/, nur auf den Enddruck 1 bar springen zu können, waren bei solchen Messungen nur die vorderen Randbereiche einer im T,p,x-Raum geschlossenen Mischungslücke erreichbar. Dies ist in Abbildung 4.4 (Teil 1) durch das gestrichelte Gebiet gekennzeichnet.

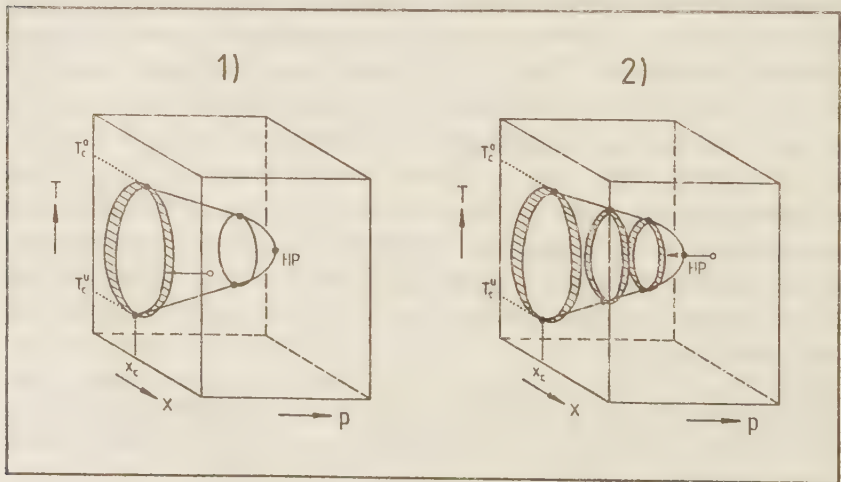


Abb. 4.4: Verschiedene Meßbereiche für Normal(1)- und Differenzdrucksprung (2)

Gemessen wurde dabei bevorzugt im unteren Temperaturbereich.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte neue Hochdruckzelle ist es nun möglich, auf der gesamten Entmischungsfläche Messungen durchzuführen (siehe Abbildung 4.4, Teil 2) wie auch Sprünge durch einen hyperkritischen Punkt HP zu realisieren. Korrelationsmessungen an einem hyperkritischen Punkt bei statischem Druck wurden bereits in Kapitel 2 beschrieben.

Im folgenden soll nun ein geeignetes Meßsystem vorgestellt werden, an dem exemplarisch eine Meßreihe unter erhöhtem Druck durchgeführt wurde, um die Entmischungskinetik in Abhängigkeit von der Einsprungtiefe (δp_1) zu studieren.

4.5 Meßsystem 2-Butanol/Wasser/Elektrolyt

Ein anfänglich gewähltes Meßsystem, nämlich 2-Butoxyethanol/Wasser, das eine geschlossene Mischungslücke im T,p,x-Raum aufweist, erwies sich als wenig geeignet, da es, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, stark zur Zersetzung neigte. Hier verschob sich bei Standzeiten von etwa einem Tag im Autoklaven der untere kritische Entmischungspunkt um etwa 1 K zu höherer Temperatur. Das von Wenzel /16/ und Dittmann /85/ für ihre Messungen gewählte System konnte hier also nicht verwendet werden.

Als chemisch wesentlich stabiler zeigte sich das System 2-Butanol/Wasser /109-111/, dessen Entmischungsfläche im T,p,w-Raum in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt ist /109/. Dieses System weist zwei hyperkritische Punkte auf, und nach Drucksteigerung über HP1 hinaus sind die Komponenten in jedem Verhältnis mischbar.

In diesem binären System ist das Einfüllen einer homogenen Mischung bei Normaldruck nicht möglich, da erst ab einem Druck von etwa 100 bar ein unterer kritischer Entmischungspunkt auftritt /111/. Schneider /111/ konnte jedoch zeigen, daß durch Hinzufügen einer geringen Menge NaClO_4 , das löslichkeitsverbessernd wirkt, der hyperkritische Punkt HP2 verschwindet und sich eine im T,p,x-Raum vollständig geschlossene Mischungslücke ergibt, ähnlich wie sie auch im binären System 2-Butoxyethanol/Wasser gefunden wird und in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt ist. Hierbei verschiebt sich auch HP1 zu niedrigeren Drücken. Obwohl eine relativ geringe Menge an dritter Komponente zugefügt wurde, wird das hier

verwendete System als quasibinär angesehen.

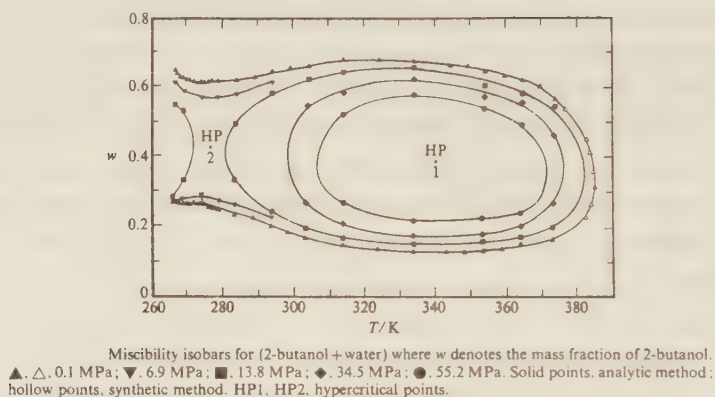


Abb. 4.5: Entmischungstemperaturen im T, p, w -Raum des Systems 2-Butanol/Wasser aus [109/

Die genauen Konzentrationen der für die Meßreihe verwendeten Mischung sowie Entmischungsdruck und -temperatur werden in Kapitel 4.7 angegeben. Das Meßsystem erwies sich als über mehrere Tage chemisch beständig, was anhand der unteren Entmischungstemperatur bei 1 bar überprüft wurde.

4.6 Auswertung der Meßkurven

In Abbildung 4.6 ist eine typische Meßkurve, das heißt, der Verlauf der Streulichtintensität mit der Zeit, gezeigt. Gleichzeitig und zeitlich synchron ist der Verlauf des Drucksprungs eingezeichnet, wie er von der Drucksonde registriert wird. Man erkennt, daß der Sprung von 150 bar Amplitude nach etwa 150 Mikrosekunden auf einen praktisch konstanten Enddruck zuläuft.

Bei der Streulichtintensität wird gewöhnlich nur ein einziges Maximum verzeichnet, aus Gründen, die bereits in Kapitel 4.3 dargelegt wurden. Das Maximum der Streulichtkurve stellt nach der Mie'schen Streulichttheorie einen genau definierten Zustand des Systems dar. Es gilt also für die einzelnen Messungen einer Reihe, den sich verändernden Zeitraum zwischen

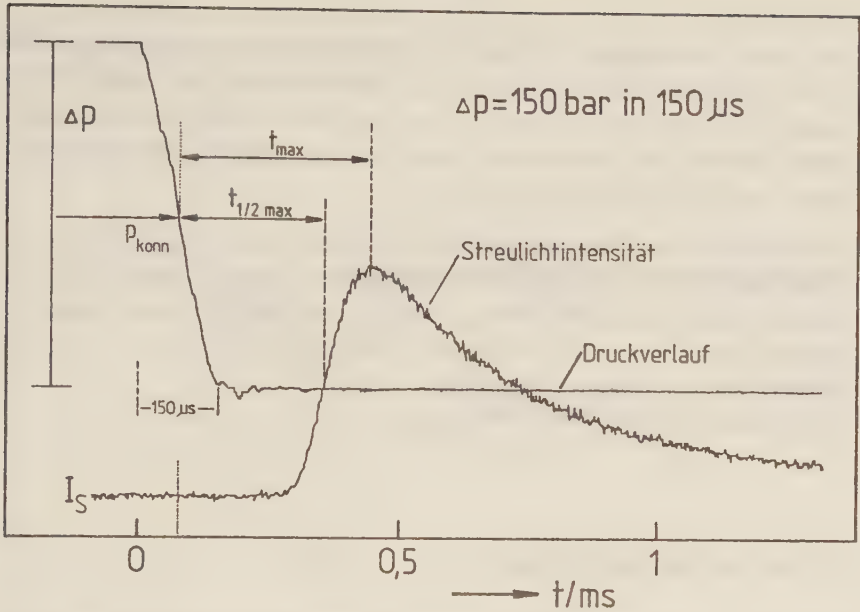


Abb. 4.6: Typische Meßkurve mit Druckverlauf

dem Überschreiten der Konnodale und dem Erreichen des ersten Mie'schen Maximums $t_{\max}$ festzustellen. Da der Druckabfall, wie in Abbildung 4.6 zu sehen, mit einer endlichen Steigung vor sich geht, ist es wichtig, vor einer Messung den statischen Entmischungsdruck genau zu bestimmen, um einerseits die Einsprungtiefe genau zu kennen und andererseits den Zeitpunkt bestimmen zu können, bei dem die Konnodale überschritten wird. In der Abbildung ist dieser Druck mit p_{konn} gekennzeichnet, und $t_{\max}$ darf erst ab der durch eine gepunktete Linie verdeutlichten Markierung gerechnet werden.

Bei manchen Streulichtkurven, insbesondere bei kleiner Einsprungtiefe in die Mischungslücke, ist es schwierig, die genaue Lage des Maximums festzulegen, da nach dem Erreichen einer maximalen Streuintensität der darauf folgende Abfall sehr langsam werden kann. In solchen Fällen ist es günstiger, nach der Zeit $t_{1/2\max}$ bis zum Erreichen der halbmaximalen Intensität auszuwerten, da hier die Lage des Maximums nicht genau identifiziert werden muß. $t_{1/2\max}$ das natürlich auch erst ab dem Zeitpunkt des Überschreitens der Konnodale gerechnet werden darf, bezeichnet demnach die Zeit, die bis zu einem weniger weit fortgeschrittenen, aber auch durch seine Tröpfchengröße genau definierten Entmischungsstadium verstrichen ist.

Bei großen Sprungtiefen in die Mischungslücke ist das Streulichtmaximum in der Regel sehr gut ausgebildet, die Streuintensität fällt nach dem Erreichen des Maximalwerts steil ab und erreicht in einigen Fällen sogar Werte unterhalb der anfänglichen Grundlinie, ein Effekt, der auf das Einsetzen von Vielfachstreuung hindeutet.

Nicht immer war bei den durchgeführten Messungen der Druckverlauf so optimal, wie er in Abbildung 4.6 gezeigt ist (siehe Kapitel 1.8). Die Schwierigkeiten, die sich daraus für die Auswertung der Streulichtkurven ergaben, sowie die Ergebnisse einer exemplarischen Meßreihe werden im nächsten Kapitel präsentiert und diskutiert.

4.7 Meßergebnisse und Diskussion

Bevor mit der Präsentation der Meßergebnisse und deren Diskussion begonnen wird, sollen an dieser Stelle einige experimentelle Schwierigkeiten aufgezeigt werden, da sie offenbar symptomatisch für die Technik des Differenzdrucksprungs sind und die Interpretation der Meßkurven erheblich erschweren können.

In Abbildung 4.7 sind zeitsynchron der Streulichtverlauf und der Druckverlauf für einen negativen Sprung unter erhöhtem Gesamtdruck dargestellt, wobei die Drucksprungcharakteristik anfänglich ein starkes Überschwingen zeigt. Ohne Kenntnis des Druckverlaufs würde man zunächst die beiden Extrema in der Meßkurve als das Erscheinen eines ersten und zweiten Mie-Maximums interpretieren, auch obwohl die Beträge der Intensitätsmaxima nicht in einem quadratischen Verhältnis zueinander stehen. Die Kenntnis des wahren Druckverlaufs und der Einsprungtiefe in die Mischungslücke erzwingen jedoch eine ganz andere Interpretation.

Die Eindringtiefe in das Entmischungsgebiet beträgt in dem dargestellten Fall 10 bar, der Zeitpunkt, bei dem die Konnodale erstmals überschritten wird, ist mit t_{app} gekennzeichnet (t_{app} und t_{konn} sind hier fast identisch). Alle Bereiche auf der Druck-Zeit Kurve, bei denen sich das Meßsystem im zweiphasigen Zustandsbereich befindet, sind in der Abbildung dunkel (gepunktet) hervorgehoben. Der Verlauf der Streulichtintensität mit der Zeit kann nun folgendermaßen gedeutet werden: etwa 150 Mikrosekunden nach dem Auslösen des Sprungs wird die Konnodale überschritten.

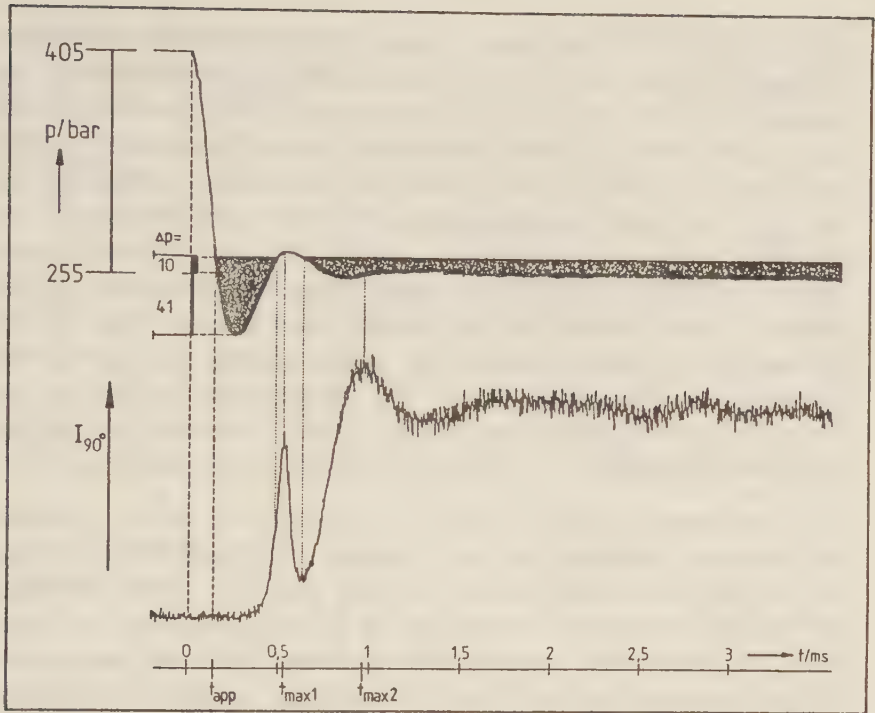


Abb. 4.7: Meßkurve bei schlechter Sprungcharakteristik

Die Einsprungtiefe, bezogen auf das später erreichte Druckgleichgewicht, beträgt 10 bar, jedoch fällt der Druck anfänglich noch weiter ab, so daß eine transiente maximale Sprungtiefe von 51 bar zu verzeichnen ist. In der Lösung entstehen Keime, die zu Tröpfchen weiterwachsen; die Streulichtintensität wächst daraufhin an. Nach dem Überschwingen des Drucks kehrt das System nach 330 Mikrosekunden in den stabilen Zustandsbereich zurück. Dies ist mit der ersten gepunkteten Linie gekennzeichnet. Hier stoppt die Phasentrennung, und zumindest von sehr kleinen Tröpfchen kann angenommen werden, daß diese sich wieder auflösen. Die schon existierenden großen Tröpfchen scheinen jedoch in einer Verzögerungszeit von 55 Mikrosekunden weiter zu wachsen (vielleicht durch Alterungseffekte), bis bei $t_{\text{max1}} = 385 \mu\text{sec}$ ein erstes Streulichtmaximum auftritt. Daß dieses Maximum gerade beim maximalen Wiedereintritt in das stabile Gebiet (zweite gepunktete Linie) auftritt, scheint eher zufällig zu sein. Nach dem Erscheinen des ersten Maximums scheinen sich fast alle bisher ausgeschiedenen Tröpfchen wieder sehr schnell in den homogenen Zustand abzubauen, die

Streulichtintensität fällt stark, jedoch nicht ganz auf den anfänglichen Grundwert. Nachdem das System nach insgesamt 500 Mikrosekunden wieder zum Zweiphasenbereich zurückkehrt (dritte gepunktete Linie), wachsen offenbar noch in der Lösung vorhandene Aggregate der zweiten Phase schnell weiter, die Streulichtintensität steigt wieder und erreicht ein zweites Maximum bei $t_{\max 2} = 810 \mu\text{sec}$ (vierte gepunktete Linie). Danach bleibt die Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet konstant, und auch die Streulichtintensität verbleibt auf einem recht hohen Niveau. Die erkennbaren Schwankungen um dieses Niveau sind nicht weiter interpretierbar. Nach dem beschriebenen Hin- und Herschwingen des Systems zwischen Zwei- und Einphasenbereich ist zu erwarten, daß in der späteren Entmischungsphase eine sehr breite Tröpfchenverteilung vorliegt. Diese unterdrückt das Erscheinen höherer Mie-Maxima und erklärt auch das hohe Streulichtendniveau.

Der geschilderte Sachverhalt zieht einige Konsequenzen für die Auswertung der erhaltenen Meßkurven nach sich. So können nur die Meßkurven zur Auswertung benutzt werden, bei denen der Druck nach einem ersten Eindringen in das Zweiphasengebiet nicht wieder in den homogenen Zustand zurückläuft. Das anfängliche Überspringen des Drucks wurde bei den entsprechenden Messungen ignoriert, obwohl dies sicher, zumindest bei schnellen Entmischungsvorgängen, den Effekt einer verstärkten Keimbildung durch die zeitweilig im Vergleich zum Druckendwert höhere Übersättigung des Systems nach sich zieht. Unter Beachtung der oben erläuterten Auswertungsbeschränkungen soll im folgenden eine exemplarische Meßreihe vorgestellt werden.

Sie wurde an einer Lösung der Konzentrationen 40w% 2-Butanol, 60w% Wasser und einer Salzkonzentration von $5,81\text{g NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pro 100g Wasser /111/ durchgeführt (die Alkohol bzw. Wasserkonzentration bezieht sich hierbei auf das binäre System ohne Salzzusatz). Der Entmischungsdruck für eine Temperatur von 315,9 K (42,7°C) liegt dann bei 250 bar /111/, was aus Messungen am System im Autoklaven hervorging. Es wurde eine Reihe von aufeinander folgenden Sprüngen, angefangen von kleinen bis zu mittleren Übersättigungen (Sprungtiefen), durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zusammengestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt eine lineare, der rechte Teil eine halblogarithmische Auftragung der Maximumszeiten $t_{\max}$ bzw. Halbmaximumszeiten $t_{1/2\max}$ in Abhängigkeit von der Einsprungtiefe δp . Man erkennt ein schon erwartetes Verhalten /16,85-87,113/: die Phasentrennung wird mit steigender Eindringtiefe in die Mischungslücke schneller. Hierbei liegen die Maximums-

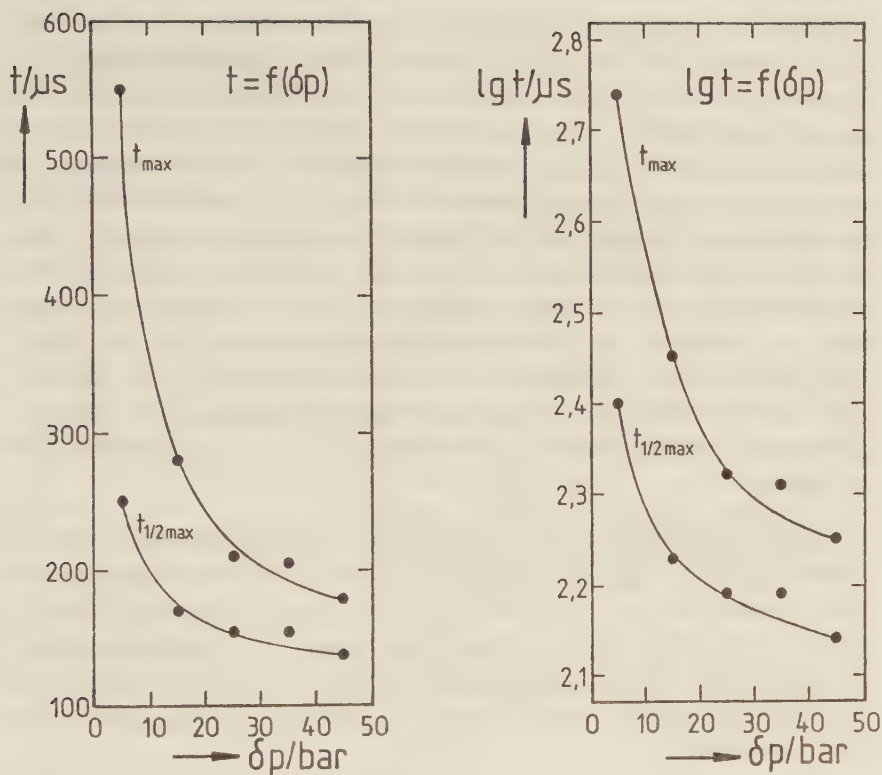


Abb. 4.8: Meßergebnisse im System 2-Butanol/Wasser/Elektrolyt, Bedingungen siehe Text

zeiten bei weiten Sprüngen nahe bei der zeitlichen Auflösungsgrenze der Apparatur. Kleinere Sprünge als etwa 5 bar in das Zweiphasengebiet sind kaum möglich, da die Genauigkeit der Festlegung des Sprungendrucks etwa 5 bar beträgt und ein eventuelles anfängliches Überspringen in der Druckverlaufscharakteristik die Werte für die Maximumszeit zusätzlich mit einer Unsicherheit versieht. Zeitwerte für das Erreichen eines definierten Entmischungszustands ($t_{\max}$, $t_{1/2 \max}$) konnten so nur für einen Bereich von 130 μs bis 550 μs gemessen werden (Wenzel /16/, der die Sprungendbedingungen mit Normaldrucksprung viel besser kontrollieren konnte, gelang es, Entmischungszeiten manchmal bis in den Sekundenbereich hinein zu registrieren).

Die von einigen Autoren /16,85-87,113/ in ihren kinetischen Kurven, also Auftragungen entsprechend Abbildung 4.8, gefundenen scharfen Übergänge

zwischen zwei Entmischungskinetiken konnten im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht festgestellt werden, obwohl sich auch hier ein Einschwenken der Entmischungszeiten zu einem unteren Grenzwert andeutet. Aus diesem Grund erübrigt sich eine weitere Diskussion über einen Wechsel zwischen einer Keimbildungs- und einer spinodalen Entmischungsphase im Rahmen der erreichten experimentellen Befunde. Es sei darauf hingewiesen, daß auch andere Autoren /84,112/ den oben genannten Übergang bei ihren Messungen nicht gefunden haben. Im Licht der wenig umfangreichen experimentellen und gut auswertbaren Ergebnisse muß jedoch gesagt werden, daß über das Auftreten oder Nichtauftreten eines Wechsels in der Entmischungskinetik kein endgültiges Urteil abgegeben werden kann. Weitere, sehr sorgfältige Messungen an dem beschriebenen Meßsystem sind trotz aller experimentellen Schwierigkeiten notwendig, um hier zu einer Antwort zu kommen.

Stellvertretend für Drucksprung- oder andere Relaxationsuntersuchungen im Niederdruckbereich aus der Literatur muß eine Arbeit von Wong und Knobler /114/ erwähnt werden. Allerdings lag hier eine völlig andere Arbeitstechnik vor. Hier wurden Streulichtmessungen im Kleinwinkelbereich durchgeführt und das Verhalten eines sogenannten Streurings, das auf der Vergrößerung des entmischten Systems mit wachsendem Tröpfchenradius beruht, beobachtet.

Literaturverzeichnis

- / 1/ Eigen,M. "Technique of Organic Chemistry";
DeMaeyer,L. (A. Weissberger editor), Vol.8, Part 2,
Verlag Wiley-Interscience, New York 1963
- / 2/ Liphard,K.G. "A nanosecond temperature-jump apparatus for
high pressures";
Rev. Sci. Instrum. 50 (1979) 1089
- / 3/ Ohling,W. "Kinetische und thermodynamische Untersuchun-
gen zur Selbstassoziation kationischer Farb-
stoffe in wäßriger Lösung unter hohen Drücken
mit der Kabel-Temperatursprungmethode";
Dissertation, Bochum 1982
- / 4/ Heremans,K "Stopped-flow apparatus for the study of fast
Snauwaert,J. reactions in solution under high pressure";
Rijkenberg,J. Rev. Sci. Instrum. 51 (1980) 806
- / 5/ Regenfuss,P. "Mixing liquids in microseconds";
Clegg,R.M. Rev. Sci. Instrum. 56 (1985) 283
Fulwyler,M.J.
Barrantes,F.J.
Jovin,T.M.
- / 6/ Jost,A. "Stoßwellen in Flüssigkeiten zur Untersuchung
von Lösungsreaktionen";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70 (1966) 1057
- / 7/ Hoffmann,H. "Pressure Shock Technique for the Study of
Yeager,E. Chemical Relaxation";
Rev. Sci. Instrum. 39 (1968) 1151

- / 8/ Strehlow,H.
Becker,M. "Ein Drucksprung-Verfahren zur Messung der
Geschwindigkeit von Ionenreaktionen";
Z. Elektrochem. 63 (1959) 457
- / 9/ Goldsack,D.E.
Hurst,R.E. "A Pressure Jump Apparatus with Optical
Detection";
Love,J. Analytic. Biochem. 28 (1969) 273
- /10/ Helisch,J.
Knoche,W. "A Pressure-Jump Relaxation Technique with
Thermometrical Detection";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 951
- /11/ Knoche,W.
Wiese,G. "An Improved Apparatus for Pressure-Jump
Relaxation Measurements";
Chem. Instrum. 5 (1973-1974) 91
- /12/ Davis,J.S.
Gutfreund,H. "The Scope of Moderate Pressure Changes for
Kinetic and Equilibrium Studies of
Biochemical Systems";
FEBS Letters 72 (1976) 199
- /13/ Knoche,W.
Wiese,G. "Pressure-jump relaxation technique with
optical detection";
Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 220
- /14/ Wenzel,J. "Drucksprung - Versuche zur Kinetik
schneller Reaktionen in Lösungen";
Diplomarbeit, Bochum 1977
- /15/ Wong,N.C.
Knobler,C.M. "Spinodal decomposition in isobutyric acid +
water mixtures";
J. Chem. Phys. 66 (1977) 4707
- /16/ Wenzel,J. "Untersuchungen zur Kinetik der Phasenbildung
in flüssigen Mischsystemen mit Hilfe von
Relaxationsverfahren";
Dissertation, Bochum 1980

- /17/ Wenzel, J. "A new pressure jump cell for direct
Schneider, G.M. microscopic observations";
Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 1889
- /18/ Ljunggren, S. "A Relaxation Method for the Determination
Lamm, O. of Moderately Rapid Reaction Rates-near
Chemical Equilibrium";
Acta Chem. Scand. 12 (1958) 1834
- /19/ Brower, K.R. "A Method for Measuring the Activation
Volumes of Fast Reversible Reactions";
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5401
- /20/ Caldin, E.F. "A high-pressure laser temperature-jump
Grant, M.W. apparatus for the study of the rates of
Hasinoff, B.B. fast reactions in solution at pressures
Tregloan, P.A. up to 3 kbar";
J. Phys. E6 (1973) 349
- /21/ Clegg, R.M. "A New Technique for Optical Observations of
Elson, L.E. the Kinetics of Chemical Reactions Perturbed
Maxfield, B.W. by Small Pressure Changes";
Biopolymers 14 (1975) 883
- /22/ Wishnia, A. "Pressure-Jump Studies of Ribosomal Subunit
Flaig, B. Association-Dissociation Kinetics" in
Lin, F.L. "High-Pressure Science and Technology";
(K.D. Timmerhaus, M.S. Barber editors),
Volume 1,
Plenum Press; New York, London 1979
- /23/ Heremans, K. "High pressure pressure-jump apparatus";
Ceuterick, F. Rev. Sci. Instrum. 51 (1980) 252
Rijkenberg, J.

- /24/ Schneider, G.M.
Dittmann, M.
Metz, U.
Wenzel, J. "Kinetics of phase separation in fluid mix-
tures by relaxation methods: Pressure-jump
experiments and selected results";
Pure & Appl. Chem. 59 (1987) 79
- /25/ Buchter, H.H. "Apparate und Armaturen der Chemischen
Hochdrucktechnik";
Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1967
- /26/ Klapp, E. "Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau";
Werner-Verlag, Düsseldorf 1970
- /27/ Szabó, I. "Höhere Technische Mechanik";
Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1977
- /28/ Spain, I.L.
Paauwe, J.
(editors) "High Pressure Technology";
Vol. 1: "Equipment Design, Materials,
and Properties",
Verlag Marcel Dekker, Inc.,
New York, Basel 1977
- /29/ Brownell, L.E.
Young, E.H. "Process Equipment Design / Vessel Design";
Verlag John Wiley & Sons, Inc.,
New York 1959
- /30/ Faupel, J.H. "The Design of Vessels for High Pressure";
in: "Pressure Vessel Engineering Techno-
logy", (R.W. Nichols editor),
Applied Science Publishers LTD, London 1971
- /31/ Assmann, B. "Technische Mechanik"; Band 2,
R. Oldenbourg Verlag, München 1981

- /32/ Köhler, G. "Maschinenteile"; Teil 1,
Rögnitz, H. Teubner-Verlag, Stuttgart 1965
(Herausgeber)
- /33/ Fratschner, O. "Maschinenelemente";
Verlag W. Girardet, Essen 1967
- /34/ Materialsammlung "Autoklavenberechnung";
Lehrstuhl für physikalische Chemie II,
Universität Bochum
- /35/ Fournier, J. "Tenue mécanique de fenêtres de saphir
Besson, J.M. sous hautes pressions hydrostatiques";
Rev. Phys. Appl. 5 (1970) 333
- /36/ Josefiak, C. "NIR-spektroskopische Untersuchungen zur
Selbstassoziation von ϵ -Caprolactam und
Phenol in CCl_4 bis 2 kbar";
Dissertation, Bochum 1978
- /37/ Poulter, T.C. "Apparatus for Optical Studies at High
Pressure";
Phys. Rev. 40 (1932) 860
- /38/ Swaid, I. "NIR-spektroskopische Untersuchungen zum
Phasenverhalten von Decan+ CO_2 , Adamantan
+ CO_2 sowie Octacosan+ CO_2 im Temperatur-
bereich 300-450K und bei Drücken bis 1 kbar";
Dissertation, Bochum 1984
- /39/ Berne, B.J. "Dynamic Light Scattering";
Pecora, R. John Wiley & Sons, Inc.,
New York, London, Sidney, Toronto 1976
- /40/ Chu, B. "Laser Light Scattering";
Academic Press,
New York, San Francisco, London 1974

- /41/ Stanley, H.E. "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena"; Clarendon Press, Oxford 1971
- /42/ Reile, E. "Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung in der weiteren Umgebung des kritischen Punktes"; Dissertation, München 1981
- /43/ Krahn, W. "Experimentelle Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten in Fluiden durch die Photonen-Korrelationsspektroskopie"; Dissertation, Duisburg 1982
- /44/ Hendrix, M. "Photonenkorrelationsspektroskopie als optisches Standardverfahren zur Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Flüssigkeiten in einem weiten Temperatur- und Druckbereich"; Dissertation, Bochum 1984
- /45/ Wu, G. "Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten in binären Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie"; Dissertation, Bochum 1986
- /46/ Siry, M. "Diffusion im kritischen Entmischungsgebiet binärer flüssiger Systeme"; Dissertation, Aachen 1966
- /47/ Swinney, H.L. "Critical Phenomena in Fluids", in "Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy"; (H.Z. Cummins and E.R. Pike, editors), Plenum Press, New York, London 1974

- /48/ Burstyn,H.C.
Sengers,J.V. "Measurements of the Time-Dependent Concentration Fluctuations in the Binary Liquid 3-Methylpentane + Nitroethane Close to the Critical Point";
Technical Report BN 987,
University of Maryland 1982
- /49/ Cummins,H.Z. "Light Scattering Spectroscopy of Critical Phenomena" in Proceedings of the International School of Physics, Course LI,
"Critical Phenomena"; (M.S. Green editor),
Academic Press, New York, London 1971
- /50/ Volochine,B. "Study of a Critical Binary Mixture by Means of Light Scattering";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1972) 217
- /51/ Howland,R.G.
Wong,N.C.
Knobler,C.M. "Experimental studies of nucleation in near-critical liquid mixtures";
J. Chem. Phys. 73 (1980) 522
- /52/ Chang,R.F.
Burstyn,H.
Sengers,J.V. "Correlation function near the critical mixing point of a binary liquid";
Phys. Rev. A19 (1979) 866
- /53/ Sengers,J.V. "Transport Properties of Fluids Near Critical Points";
J. Intern. Thermophys. 6 (1985) 203
- /54/ Saad,H.
Gulari,E. "Diffusion of Liquid Hydrocarbons in Supercritical CO₂ by Photon Correlation Spectroscopy";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 834

- /55/ Einstein,A. "Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes"; Ann. Phys. 33 (1910) 1275
- /56/ Ornstein,L.S. "Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance"; Proc. Akad. Sci., Amsterdam 17 (1914) 793
Zernike,F.
- /57/ Mountain,R.D. "Light Scattering from Binary Solutions"; J. Chem. Phys. 50 (1969) 1103
Deutch,J.M.
- /58/ DuBois,M. "Experimental Study of Rayleigh Scattering Related to Concentration Fluctuations in Binary Solutions: Evidence of a Departure from Ideality"; Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 121
Berge,P.
- /59/ Gulari,E. "Measurement of Mutual Diffusion Coefficients and Thermal Diffusivities by Quasi-Elastic Light Scattering"; AIChE Journal 19 (1973) 1196
Brown,R.J.
Pings,C.J.
- /60/ Gebhardt,W. "Phasenübergänge und kritische Phänomene"; Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden 1980
- /61/ Burstyn,H.C. "Stokes-Einstein diffusion of critical fluctuations in a fluid"; Phys. Rev. A22 (1980) 282
Sengers,J.V.
Esfandiari,P.
- /62/ Iwatsu Instruction Manual zum Signal-Analyser SM-2100B

- /63/ Glatter,O.
Fuchs,H.
Jorde,C.
Eigner,W.D. "Quasi-elastic light scattering: Signal Storage, correlation, and spectrum analysis under control of an 8-bit microprocessor"; Rev. Sci. Instrum. 58 (1987) 350
- /64/ Bevington,P.R. "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences"; McGraw-Hill, New York, San Francisco 1969
- /65/ Theilert,M. "Computersimulationen systematischer Fehler der Temperaturleitfähigkeitsbestimmung mittels optischer Korrelationsspektroskopie"; Studienarbeit, Bochum 1982
- /66/ Schneider,G.M. "Phasengleichgewichte in flüssigen Systemen bei hohen Drücken"; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70 (1966) 497
- /67/ Schneider,G.M. "Phase Behaviour of Aqueous Solutions at High Pressures"; aus: "Water - A Comprehensive Treatise", Vol. 2, (F. Franks editor), Plenum Press, New York, London 1973
- /68/ Engels,P. "Entmischung flüssiger Nichtelektrolyt-lösungen mit und ohne Salzzusätzen bis 5000 bar"; Diplomarbeit, Karlsruhe 1966
- /69/ Ebert,K.
Ederer,H. "Computeranwendungen in der Chemie"; Verlag Chemie, Weinheim 1985
- /70/ Andrew,W.V.
Khoo,T.B.K.
Jacobs,D.T. "Testing the Lorentz-Lorenz relation in the near-critical binary fluid mixture isobutyric acid and water"; J. Chem. Phys. 85 (1986) 3985

- /71/ Landolt-Börnstein "Zahlenwerte und Funktionen aus
Naturwissenschaft und Technik";
Neue Serie, Gruppe IV,
Band 4: "Eigenschaften der Materie bei hohen
Drücken",
Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1980
- /72/ Kim,M.W. "Pressure-Induced Critical Phenomena of a
Bock,J. Microemulsion System";
Huang,J.S. Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 46
- /73/ Johnston,R.G. "Critical Behaviour near a Vanishing
Clark,N.A. Miscibility Gap";
Wiltzius,P. Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 49
Cannell,D.S.
- /74/ Wheeler,J.C. "Some interesting new phase diagrams in
Andersen,G.R. hydrogen-bonded liquid mixtures";
J. Chem. Phys. 73 (1980) 5778
- /75/ Goldstein,R.E. "Theory of multiple phase separations in
Walker,J.S. binary mixtures: Phase diagrams, thermo-
dynamic properties, and comparison with
experiments";
J. Chem. Phys. 78 (1983) 1492
- /76/ Goldstein,R.E. "Substituent effects on intermolecular
hydrogen bonding from a lattice gas theory
for lower critical solution points:
Comparison with experiments on aqueous
solutions of alkylpyridines";
J. Chem. Phys. 79 (1983) 4439
- /77/ Griffith,R.B. "Critical Points in Multicomponent
Wheeler,J.C. Systems";
Phys. Rev. A2 (1970) 1047

- /78/ Bohidar,H. "Compact pressure cell for light-scattering
Berland,T. experiments";
Jøssang,T. Rev. Sci. Instrum. 58 (1987) 1422
Feder,J.
- /79/ Bernasconi,C.F. "Relaxation Kinetics";
Academic Press,
New York, San Francisco, London 1976
- /80/ Czerlinski,G.H. "Chemical Relaxation";
Verlag Marcel Dekker, New York 1966
- /81/ Jost,A. "Untersuchungen zur Druckabhängigkeit
schneller Reaktionen in Lösungen";
Habilitationsschrift, Bochum 1976
- /82/ Winkler,R. "Kinetik und Mechanismus der Alkali- und
Erdalkalimetallkomplexbildung in Methanol";
Dissertation, Göttingen/Wien 1969
- /83/ Geier,G. "Kinetische Untersuchungen der Komplex-
bildung von Murexid mit Co, Ni, In, Sc,
Y, La und den Lanthaniden mittels der
Temperatursprung-Relaxationsmethode";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69 (1965) 617
- /84/ Limbach,U. "Temperatursprungexperimente zur Geschwindig-
keit der Phasentrennung in flüssigen Misch-
systemen";
Diplomarbeit, Bochum 1975
- /85/ Dittmann,M. "Untersuchungen zur Kinetik der Entmischung
mit Relaxationsverfahren";
Diplomarbeit, Bochum 1981

- /86/ Metz,U. "Drucksprungexperimente zur Kinetik der Phasenbildung in gas/flüssig-Systemen"; Diplomarbeit, Bochum 1985
- /87/ Metz,U. "Streulichtexperimente zur Kinetik der Phasenbildung in fluiden Mischungen" (Arbeitstitel); Dissertation, Bochum (in Vorbereitung)
- /88/ Dittmann,M. "Entmischungsdynamik in flüssigen Mischsystemen" (Arbeitstitel); Dissertation, Bochum (in Vorbereitung)
- /89/ Zander,R. "Kinetische Untersuchungen zur Struktur- bildung in entmischenden flüssigen Zweistoffsystemen"; Diplomarbeit, Bochum (in Vorbereitung)
- /90/ Schneider,G.M. "Grundlagen der Chemischen Thermodynamik", in: "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Band 1; Verlag Chemie, Weinheim 1972
- /91/ Wheeler,J.C. "'Exactly soluble" two-component lattice solution with upper and lower critical solution temperatures"; J. Chem. Phys. 62 (1975) 433
- /92/ Gunton,J.D. "The Dynamics of First-order Phase Transition";
San Miguel,M.
Sahni,P.S. in: "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol.8, (C. Domb, J.L. Lebowitz editors), Academic Press, London 1983

- /93/ Riste,T.
(editor) "Fluctuations, Instabilities, and Phase Transitions";
Plenum Press, New York, London 1975
- /94/ Garrido,L.
(editor) "Systems Far from Equilibrium";
Lecture Notes in Physics, Band 132
Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1980
- /95/ Goldberg,W.I.
"The Dynamics of Phase Separation Near the Critical Point: Spinodal Decomposition and Nucleation";
in: "Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems",
(S.H. Chen, B. Chu, R. Nossal editors),
Plenum Press, New York, London 1981
- /96/ Kahlweit,M.
"Grenzflächenerscheinungen";
aus: "Grundzüge der Physikalischen Chemie",
Band 7, (Herausgeber: R. Haase),
Steinkopff Verlag, Darmstadt 1981
- /97/ Gunton,J.D.
Droz,M.
"Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States";
Lecture Notes in Physics, Band 183
Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1983
- /98/ Abraham,F.F.
"Homogeneous Nucleation Theory",
Supplement I aus:
"Advances in Theoretical Chemistry";
Academic Press, New York, London 1974
- /99/ Sundquist,B.E.
Oriani,R.A.
"Homogeneous Nucleation in a Miscibility Gap System. A Critical Test of Nucleation Theory";
J. Chem. Phys. 36 (1962) 2604

- /100/ Cahn,J.W. "Spinodal Decomposition";
Trans. Metall. Soc. AIME 242 (1968) 166
- /101/ Derham,K.W. "Pulse-Induced Critical Scattering (PICS)
Goldsbrough,J. from Polymer Solutions";
Gordon,M. Pure & Appl. Chem. 38 (1974) 97
- /102/ Goldsbrough,J. "The spinodal - its impact on metallurgy,
glass technology and polymer science";
Sci. Prog., Oxf. 60 (1972) 281
- /103/ Schoen,M. "Static and dynamic cross correlation in
Hoheisel,C. thermodynamically stable and unstable
mixtures";
Mol. Phys. 53 (1984) 1367
- /104/ Mie,G. "Beiträge zur Optik trüber Medien,
speziell kolloidaler Metallösungen";
Ann. Phys. 330 (1908) 377
- /105/ Bohren,C.F. "Absorption and Scattering of Light by
Huffmann,D.R. Small Particles";
Verlag John Wiley & Sons, New York 1983
- /106/ Born,M. "Optik";
Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1972
- /107/ van de Hulst,H.C. "Light Scattering by Small Particles";
Dover Publications Inc., New York 1981
- /108/ Kerker,M. "The Scattering of Light";
Academic Press,
New York, San Francisco, London 1969

- /109/ Bozdag,O.
Lamb,J.A. "Dependence of the mutual solubilities of (2-butanol+water) upon pressure and temperature";
J. Chem. Thermodynamics 15 (1983) 165
- /110/ Moriyoshi,T.
Kaneshina,S.
Aihara,K.
Yabumoto,K. "Mutual solubility of 2-butanol+water under high pressure";
J. Chem. Thermodynamics 7 (1975) 537
- /111/ Schneider,G.
Russo,C. "Druckeinfluß auf die Entmischung flüssiger Systeme";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70 (1966) 1008
- /112/ Strey,R. "Untersuchungen zur Kinetik von Fällungen aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe von schnellen Sprungmethoden";
Dissertation, Göttingen 1978
- /113/ Strey,R.
Wagner,J.
Woermann,D. "Kinetics of Phase Separation in Binary Lutidine/Water Mixtures Using a Fast Temperature Jump Technique";
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982) 306
- /114/ Wong,N.C.
Knobler,C.M. "Light scattering studies of phase separation in isobutyric acid + water mixtures";
J. Chem. Phys. 69 (1978) 725

Anhang A: Alternative Fensterkonstruktion

Die bereits in Kapitel 1.3 erwähnte Alternative zu der dort vorgestellten und im Rahmen dieser Arbeit benutzten Fensterkonstruktion ist in Abbildung A.1 zu sehen.

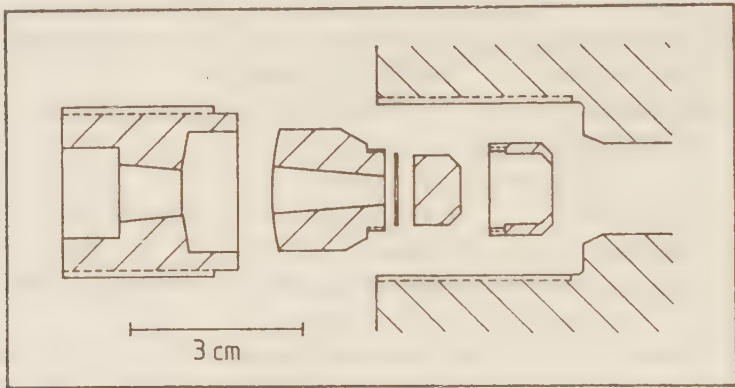


Abb. A.1 : alternative Fensterkonstruktion

Diese Konstruktion kam bei den vorliegenden Messungen zwar nicht zur Anwendung, soll aber, da der Autoklav von vornherein in Hinblick auf den Einsatz dieser nach dem Poulter-Prinzip /37,38/ aufgebauten Fenster konstruiert wurde, kurz erläutert werden.

Ein an einer Seite konisch angeschliffener Saphir wird mittels einer Kappe auf eine Halterung fest aufgeschraubt, die an der Innenfaser mit einer sehr dünnen Teflonfolie eine Flächendichtung aufweist. Die in obiger Abbildung zu sehende Halterung hat die gleiche Form wie das in der Fensterkonstruktion des Kapitels 1.3 vorgestellte Andruckzwischenstück für die Dichtpackung. In diesem neuen Fall geschieht die Außendichtung des Fensters jedoch durch die Anpressung des Saphirhalters in eine konische Metall-Metalldichtung (siehe Abbildungen 1.2 und 1.6), unter Verwendung der gleichen Fensterschraube, die auch im schon beschriebenen Fall eingesetzt wird.

Durch den Einbau unterschiedlich langer Fenstereinsätze ist die Einstellung fast beliebiger optischer Weglängen möglich. Wie jedoch Abbildung 1.6 zeigt, verengen sich die Fensterbohrungen im Autoklaveninneren auf einen Durchmesser von 8 mm, da dies nach dem von Fournier und Besson im Detail beschriebenen Dichtprinzip /35,36/ notwendig ist. Es ist daher in dem gegenwärtigen Aufbauzustand des Autoklaven nur möglich, einen äußerst kurzen Fenstereinsatz zu verwenden.

Werden jedoch die Fensterbohrungen bis ins Autoklaveninnere auf einen Durchmesser von 16 mm erweitert, ist der Einsatz beliebiger Fenstereinsätze möglich. Gleichzeitig bedeutet die Aufweitung der Kreuzbohrung der Hochdruckzelle aber auch eine Destabilisierung der Gesamtkonstruktion. Es kann also nur bis zu einem geringeren Höchstdruck gearbeitet werden, weshalb die hier aufgezeigte alternative Fensterkonstruktion einer späteren Anwendung vorbehalten bleiben soll.

Anhang B : Die vollständige spektrale Dichtefunktion $S(\vec{q}, \omega)$ nach Mountain und Deutch ist /57/

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}, \omega) = & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\Phi, c}^2 \cdot \left[\frac{k_B T_0 \rho_0}{\beta_s} \right] \cdot \left[\frac{r q^2}{(r q^2)^2 + (\omega + c_0 q)^2} + \frac{r q^2}{(r q^2)^2 + (\omega - c_0 q)^2} \right] \\
 & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \Phi}^2 \cdot \left[\frac{k_B T_0}{(\partial \mu / \partial c)_{p, T}} \right] \cdot \left[\frac{2}{z_2 - z_1} \right] \cdot \left[\frac{(z_2 - D_{12} q^2) z_1}{z_1^2 + \omega^2} + \frac{(z_1 - D_{12} q^2) z_2}{z_2^2 + \omega^2} \right] \\
 & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Phi} \right)_{p, c}^2 \cdot \left[\frac{k_B T_0}{c_p} \right] \cdot \left[\frac{2}{z_2 - z_1} \right] \cdot \left[\frac{(D_{12} q^2 - z_1) z_1}{z_1^2 + \omega^2} + \frac{(D_{12} q^2 - z_2) z_2}{z_2^2 + \omega^2} \right] \\
 & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Phi} \right)_{p, c} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \Phi} \cdot \left[\frac{2 k_B T_0}{c_p} \right] \cdot \left[\frac{2 D_{12} q^2 k_T}{z_1 - z_2} \right] \cdot \left[\frac{z_1}{z_1^2 + \omega^2} - \frac{z_2}{z_2^2 + \omega^2} \right], \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 r = & \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{(4/3) \eta_s + \eta_v}{\rho_0} + a(\gamma - 1) + \frac{D_{12} c_0^2}{\rho_0^2 (\partial \mu / \partial c)_{p, T}} \cdot \right. \\
 & \left. \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{p, T} + \frac{k_T}{c_p} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p, c} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \right]^2 \right] \quad (A.2)
 \end{aligned}$$

$$z_1 = \frac{1}{2} \cdot \left[a q^2 + \hat{D} q^2 \right] + \frac{1}{2} \cdot \left[\left[a q^2 + \hat{D} q^2 \right] - 4 a D_{12} q^4 \right]^{1/2} \quad (A.3)$$

$$z_2 = \frac{1}{2} \cdot \left[a q^2 + \hat{D} q^2 \right] - \frac{1}{2} \cdot \left[\left[a q^2 + \hat{D} q^2 \right] - 4 a D_{12} q^4 \right]^{1/2}, \quad (A.4)$$

und

$$\hat{D} = D_{12} \cdot \left[1 + \left[\frac{k_T^2}{T_0 c_p} \right] \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \right]$$

$$\Phi = T - \left[\frac{T_0 \alpha_T}{c_p \rho_0} \right] \cdot p$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad \beta_s = \frac{\alpha_T}{\gamma}, \quad c_0 = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{S, c} \right]^{1/2}.$$

Der hier verwendete statistisch unabhängige Variablensatz (ϕ, p, c) ist eine Linearkombination der Variablen (T, p, c) .

Die partiellen Ableitungen der relativen Dielektrizitätszahl lassen sich in meßbare Variablen umschreiben:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)_{p, \phi} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)_{p, T}$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi}\right)_{p, c} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{p, c}$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{\phi, c} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{S, c} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{T, c} + \frac{T_0 \alpha_T}{\rho_0 c_p} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{p, c} .$$

Im Grenzfall $k_T \rightarrow 0$ (keine Wechselwirkung zwischen Wärmeleitung und Diffusion) entfällt der vierte Term in Gleichung A.1. Gleichungen A.3 und A.4 vereinfachen sich zu

$$z_1 = a \cdot q^2 \quad , \quad z_2 = D_{12} \cdot q^2 \quad .$$

In der so vereinfachten Gleichung A.1 verbleiben 3 Terme, deren erster für das frequenzverschobene Brillouin-Douplet steht. Der zweite und der dritte Term bezeichnen eine Superposition von frequenzunverschobenen Rayleighlinien, die die Diffusion bzw. die Wärmeleitung darstellen.

Werden nur die Rayleighkomponenten betrachtet und der Thermodiffusionsfaktor k_T als verschwindend klein angenommen, erhält man die hier verwendete vereinfachte Form des dynamischen Struktur factors $S(\vec{q}, \omega)$:

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) = & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)_{p, c}^2 \cdot \left[\frac{k_B T_0}{(\partial \mu / \partial c)_{p, T}}\right] \cdot \left[\frac{D_{12} q^2}{(D_{12} q^2)^2 + \omega^2}\right] \\ & + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{c, p}^2 \cdot \left[\frac{k_B T_0}{c_p}\right]^2 \cdot \left[\frac{a q^2}{(a q^2)^2 + \omega^2}\right] . \end{aligned} \quad (A.5)$$

Anhang C:

- 1) Listing des Steuerprogramms "Korri". Nähere Erläuterungen siehe Text Kapitel 2.8.

```

100 REM PROGRAMM ***** KORRI *****
200 REM BENÖTIGTE HARDWARE:
300 REM IWATSU SIGNAL ANALYZER SM 2100B
400 REM HP PLOTTER 7470A
500 REM IBM/XT KOMPATIBLE HERCULES-GRAPHIC
520 REM LASCAR IEC-INTERFACE
550 DIM DN(1100),B(1100)
600 SCREEN 2:KEY OFF:CLS
700 LOCATE 1:PRINT"-----"
-----
800 LOCATE 2:PRINT"-----" Korrelatorsteuerung -----
-----
900 LOCATE 3:PRINT"-----"
-----
1000 LOCATE 9,15:PRINT"Optionen:"
1100 LOCATE 10,15:PRINT"-----"
1200 LOCATE 12,18:PRINT"1)...Kurve aus Korrelator in Puffer lesen"
1300 LOCATE 13,18:PRINT"2)...Kurve aus Puffer auf Diskette abspeichern"
1400 LOCATE 14,18:PRINT"3)...Kurve von Diskette in Puffer einlesen"
1500 LOCATE 15,18:PRINT"4)...aktuelle Kurve in HiRes zeigen"
1600 LOCATE 16,18:PRINT"5)...aktuelle Kurve plotten"
1700 LOCATE 17,18:PRINT"6)...Ende"
1800 LOCATE 23,8:PRINT"bitte wählen....( 1 - 6 )"
1900 WS=INKEY$:IF WS="" THEN 1900
2000 IF WS="1" THEN 10000
2100 IF WS="2" THEN 20000
2200 IF WS="3" THEN 30000
2300 IF WS="4" THEN 40000
2400 IF WS="5" THEN 50000
2500 IF WS="6" THEN 60000
2600 GOTO 1900
10000 CLS:LOCATE 12,35:PRINT" ich lese Block 2 (real)":REM *****
10100 DEF SEG=&HC000
10300 INITIALIZE=0
10400 ADDR%=0
10500 FUNKTION%=0
10600 CALL INITIALIZE (ADDR%,FUNKTION%)
10700 TRANSMIT=3
10800 RECEIVE=18
10900 COMMANDS="DCL MIA UNL LISTEN 7"
11000 CALL TRANSMIT (COMMANDS,STATUS%)
11200 COMMANDS="MTA UNL LISTEN 7 DATA 'B2 0' 13 10"
11300 CALL TRANSMIT (COMMANDS,STATUS%)
11500 COMMANDS="MTA UNL LISTEN 7 DATA 'FO' 13 10"
11600 CALL TRANSMIT (COMMANDS,STATUS%)
11800 COMMANDS="MTA UNL LISTEN 7 DATA 'RO 1023 1' 13 10 MLA TALK 7"
11900 CALL TRANSMIT (COMMANDS,STATUS%)
12100 FOR I=0 TO 1023
12200 RECEIVES$=SPACES(20)
12300 CALL RECEIVE (RECEIVES$,LENGTH%,STATUS%)
12500 DN(I)=VAL(RECEIVES$)
12600 NEXT I
12700 COMMANDS="MTA UNL UNL LISTEN 7"
12800 CALL TRANSMIT (COMMANDS,STATUS%)
12900 COMMANDS="MTA UNL LISTEN 7 SDC DCL"
13000 CALL TRANSMIT (COMMANDS,STATUS%)
14000 GOTO 600
20000 CLS:LOCATE 5,35:PRINT"Daten abspeichern":REM *****
20100 LOCATE 10,35:INPUT"wie soll das File heißen ";FS
20200 FK$=FS+".kor"

```

```

20900 LOCATE 12,35:PRINT"ich speichere"
21000 OPEN FK$ FOR OUTPUT AS #1
21100 FOR I=0 TO 1023
21200 WRITE#1,DN(I)
21300 NEXT I
21400 CLOSE#1
21500 GOTO 600
30000 CLS:LOCATE 12,35:PRINT"Daten einlesen":REM *****
30100 LOCATE 14,35:INPUT"Directory anzeigen (j/n)      ";DS
30200 IF DS="j" THEN FILES=".kor":GOTO 30400
30300 IF DS<>"n" THEN 30100
30400 PRINT:PRINT"                                           Filename ";FS
30500 FK$=FS+".kor"
30600 OPEN FK$ FOR INPUT AS #1
30700 FOR I=0 TO 1023
30800 INPUT#1,DN(I)
30900 NEXT I
31000 CLOSE#1
31100 GOTO 600
40000 CLS:REM auf schirm zeigen*****
40100 LINE (200,50)-(711,304),1,B
40500 MIN=DN(0):MAX=DN(0)
40600 FOR I=0 TO 1023
40700 IF MIN>DN(I) THEN MIN=DN(I)
40800 IF MAX<DN(I) THEN MAX=DN(I)
40900 NEXT I
41000 SK=255/(MAX-MIN)
41100 FOR I=0 TO 1023
41200 B(I)=SK*(DN(I)-MIN)
41300 NEXT I
41500 FOR I=0 TO 1023 STEP 2
41600 LINE (I/2+200,304-B(I))-(I/2+201,304-B(I+2))
41700 NEXT I
41800 LOCATE 5,5:PRINT"ZURUECK MIT #"
41810 LOCATE 9,5:PRINT"sk= ";SK
41830 LOCATE 8,5:PRINT"Filename ";FS
41900 Z$=INKEYS:IF Z$="" THEN 41900
42000 IF Z$="#" THEN 600
42100 GOTO 41900
50000 CLS:LOCATE 12,35:PRINT"ich plotte":REM *****
50100 MIN=DN(0):MAX=DN(0)
50200 FOR I=0 TO 1023
50300 IF MIN>DN(I) THEN MIN=DN(I)
50400 IF MAX<DN(I) THEN MAX=DN(I)
50500 NEXT I
50600 SK=255/(MAX-MIN)
50700 FOR I=0 TO 1023
50800 B(I)=SK*(DN(I)-MIN)
50900 NEXT I
51000 LPRINT"in;"
51100 LPRINT"sc 0,1023,0,255;"
51200 LPRINT"sp1"
51300 LPRINT"pa 0,0;":LPRINT"pd;"
51400 XMIN=0:XMAX=1023:YMIN=0:YMAX=255
51600 LPRINT"pa ";XMAX;",";YMIN;";"
51700 LPRINT"pa ";XMAX;",";YMAX;";"
51800 LPRINT"pa ";XMIN;",";YMAX;";"
51900 LPRINT"pa ";XMIN;",";YMIN;";"
52000 LPRINT"pu"
52100 RESTORE
52200 DATA 0,224,0,192,0,160,0,128,0,96,0,64,0,32
52300 DATA 1023,32,1023,64,1023,96,1023,128,1023,160,1023,192,1023,224
52400 DATA 102,0,204,0,306,0,408,0,510,0,612,0,714,0,816,0,918,0

```

```

52500 DATA 102,255,204,255,306,255,408,255,510,255,612,255,714,255,816,255,918,2
55
52600 FOR I=1 TO 14
52700 READ X,Y
52800 LPRINT"pu"
52900 LPRINT"pa ";X;",";Y
53000 LPRINT"pd"
53100 LPRINT"yt"
53200 NEXT I
53300 FOR I=1 TO 18
53400 READ X,Y
53500 LPRINT"pu"
53600 LPRINT"pa ";X;",";Y
53700 LPRINT"pd"
53800 LPRINT"xt"
53900 NEXT I
54000 LPRINT"pu"
54100 LPRINT"pa 0,128"
54200 LPRINT"pd"
54300 LPRINT"pa 1023,128"
54400 LPRINT"pu"
54500 LPRINT"pa 0,0"
54600 LPRINT"pd;"
54700 FOR I=0 TO 1023
54800 LPRINT"pa ";I;",";B(I);"
54900 NEXT I
55000 LPRINT"pu":LPRINT"PA 680,230":LPRINT"PD":F$="File "+F$
55100 LPRINT"LB"F$;CHR$(3):LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,0":GOTO 600
60000 END

```

2) Listing des Auswerteprogramms "iauswert" mit automatischer Untergrundanpassung. Nähere Erläuterungen siehe Text Kapitel 2.8.

```

100 REM programm ***** iauswert *****
200 DIM RO(1100),FEL(550),LFEL(550),FEM(550),LFEM(550),LFE(550),LFES(550),FELD(
550)
300 DEFDBL Q:SCREEN 2:KEY OFF:CLS
400 GOSUB 5000:REM a1; directory anzeigen
500 GOSUB 6000:REM a2; file laden
600 GOSUB 7000:REM a3; positive werte
700 GOSUB 8000:REM a4; symmetrie herstellen
800 GOSUB 10000:REM a5; feld skalieren
900 GOSUB 12000:REM a6; auf schirm
1000 GOSUB 13000:REM a7; plotten
1100 GOSUB 18000:REM a8; grundlinie
1200 GOSUB 22000:REM a9; minus gru; 5%; logarith
1300 GOSUB 25000:REM a10; regression
1400 GOSUB 28000:REM a11; regression zeigen
1500 GOSUB 30000:REM a12; anpassung zeigen und plotten
1600 GOSUB 35000:REM a13; regression plotten
1700 GOSUB 40000:REM a14; iteration
1800 GOSUB 50000:REM a15; bestfit ausgeben
4000 END
5000 REM a1:directory anzeigen *****
5100 LOCATE 12,35:INPUT"Directory anzeigen (j/n) ";D$
5200 IF D$="j" THEN FILES "*.kor"
5300 RETURN
6000 REM a2:file laden *****
6100 PRINT:PRINT:INPUT"                               Filename ";F$
6200 FK$=F$+".kor":CLS:LOCATE 12,35
6300 PRINT"ich lade ";FK$
6400 OPEN FK$ FOR INPUT AS #1
6500 FOR I=1 TO 1024
6600 INPUT#1,RO(I)
6700 NEXT I
6800 RETURN
7000 CLS:LOCATE 12,35:PRINT"positive Werte":REM a3 *****
7100 FOR I=1 TO 1024
7200 RO(I)=RO(I)+32768 :REM 2e15+1
7300 NEXT I
7400 RETURN
8000 REM a4:symmetrie herstellen *****
8100 CLS:LOCATE 12,35:PRINT"Symmetrie herstellen"
8700 FOR I=1 TO 511
8800 FEL(S12-I)=(RO(I+1)+RO(1025-I))/2
8900 NEXT I
9000 RETURN
10000 REM a5:gUltiges feld skalieren *****
10050 CLS:LOCATE 12,35:PRINT"Skalieren"
10100 AF=16:ED=466:REM erste 15 und letzte 45 verwerfen = 451 Werte
10200 ROMAX=FEL(100):ROMIN=ROMAX
10300 FOR I=AF TO ED
10400 IF ROMIN>FEL(I) THEN ROMIN=FEL(I)
10500 IF ROMAX<FEL(I) THEN ROMAX=FEL(I)
10600 NEXT I
10700 ROSK=255/(ROMAX-ROMIN)
10800 FOR I=1 TO 511
10900 FEL(I)=ROSK*(FEL(I)-ROMIN)
11000 NEXT I
11100 RETURN
12000 REM a6:rohdaten auf schirm *****
12100 CLS
12200 LINE (200,50)-(650,305),1,B
12300 FOR I=AF TO ED
12400 PSET (I+200-AF,305-FEL(I))
12500 NEXT I
12600 LOCATE 5:PRINT"Filename ";F$
12700 RETURN

```

```

13000 REM a7:rohdaten plotten *****
13100 LOCATE 7:PRINT"soll ich plotten"
13200 LOCATE 8:INPUT"          (j/n) ";P$
13300 IF P$="n" THEN RETURN
13400 IF P$="j" THEN 13600
13500 GOTO 13200
13600 LPRINT"in;"
13700 LPRINT"sc 0,450,0,255;"REM plotterskala setzen
13800 LPRINT"sp1"
13900 LPRINT"pa 0,0;"LPRINT"pd;"
14000 XMIN=0:XMAX=450:YMIN=0:YMAX=255:REM rahmen zeichnen
14100 LPRINT"pa ";XMAX;" ";YMIN;" "
14200 LPRINT"pa ";XMAX;" ";YMAX;" "
14300 LPRINT"pa ";XMIN;" ";YMAX;" "
14400 LPRINT"pa ";XMIN;" ";YMIN;" "LPRINT"pu;"
14500 RESTORE:REM achsen beschriften
14600 DATA 2,224,2,192,2,160,2,128,2,96,2,64,2,32
14700 DATA 448,32,448,64,448,96,448,128,448,160,448,192,448,224
14800 DATA 45,1,90,1,135,1,180,1,225,1,270,1,315,1,360,1,405,1
14900 DATA 45,254,90,254,135,254,180,254,225,254,270,254,315,254,360,254,405,254

15000 FOR I=1 TO 14
15100 READ X,Y
15200 LPRINT"pu"
15300 LPRINT"pa ";X;" ";Y
15400 LPRINT"pd"
15500 LPRINT"yt"
15600 NEXT I
15700 FOR I=1 TO 18
15800 READ X,Y
15900 LPRINT"pu"
16000 LPRINT"pa ";X;" ";Y
16100 LPRINT"pd"
16200 LPRINT"xt"
16300 NEXT I
16400 LPRINT"pu":LPRINT"pa 0,255"
16500 LPRINT"pd"
16600 FOR I=AF TO ED
16700 LPRINT"pa ";I-AF;" ", "FEL(I)"
16800 NEXT I
16900 LPRINT"pu":LPRINT"pa 300,220":FF$="File "+F$
17000 LPRINT"pd":LPRINT"lb"FF$;CHR$(3)
17100 LPRINT"pu":LPRINT"pa 0,255;"
17200 RETURN
18000 REM a8; grundlinie festlegen *****
18100 DIM A$(129)
18200 A$(0)=1:A$(1)=256
18300 FOR I=2 TO 129:A$(I)=-32640:NEXT I
18400 LOCATE 10:PRINT"Grundlinie festlegen"
18500 LOCATE 12:PRINT"links mit '-' "
18600 LOCATE 13:PRINT"rechts mit '+' "
18700 LOCATE 14:PRINT"festlegen mit 'CR'"
18800 GR1=649
18900 PUT (GR1,50),A%
19000 G$=INKEY$:IF G$="" THEN 19000
19100 IF G$="-" THEN PUT (GR1,50),A%:GR1=GR1-1:PUT (GR1,50),A%:GOTO 19000
19200 IF G$="+" THEN PUT (GR1,50),A%:GR1=GR1+1:PUT (GR1,50),A%:GOTO 19000
19300 IF G$=CHR$(13) THEN GR1G=GR1:GOTO 19500
19400 GOTO 19000
19500 GR2=GR1G-1:PUT (GR2,50),A%
19600 G$=INKEY$:IF G$="" THEN 19600
19700 IF G$="-" THEN PUT (GR2,50),A%:GR2=GR2-1:PUT (GR2,50),A%:GOTO 19600
19800 IF G$="+" THEN PUT (GR2,50),A%:GR2=GR2+1:PUT (GR2,50),A%:GOTO 19600
19900 IF G$=CHR$(13) THEN GR2G=GR2:GOTO 20100
20000 GOTO 19600

```

```

20100 FOR I=GR2G TO GR1G:GRUS=GRUS+FEL(I-200+AF):NEXT I
20200 GRU=GRUS/(GR1G-GR2G+1)
20300 LINE (200,305-GRU)-(650,305-GRU),1
20400 LPRINT"SP2":LPRINT"PA 0,255"
20500 LPRINT"PA ";GR1G-200;",";255":LPRINT"PD"
20600 LPRINT"PA ";GR1G-200;",";0":LPRINT"PU"
20700 LPRINT"PA ";GR2G-200;",";255":LPRINT"PD"
20800 LPRINT"PA ";GR2G-200;",";0":LPRINT"PU"
20900 LPRINT"PA 0;",";GRU:LPRINT"PD"
21000 LPRINT"PA 450;",";GRU:LPRINT"PU"
21100 LPRINT"PA 0,255"
21200 RETURN
22000 REM a9; minus gru; 5%; logarith *****
22100 LOCATE 17:PRINT"logarithmieren"
22200 AB=(FEL(AF)-GRU)/20
22300 FOR I=AF TO ED
22400 FEM(I)=FEL(I)-GRU
22500 IF ZWI=1 THEN 22700
22600 IF FEM(I)<AB THEN STA=I-1:ZWI=1
22700 NEXT I
22800 LMAX=LOG(FEM(AF)):LMIN=LMAX
22900 FOR I=AF TO STA
23000 LFEL(I)=LOG(FEM(I))
23100 IF LMAX<LFEL(I) THEN LMAX=LFEL(I)
23200 IF LMIN>LFEL(I) THEN LMIN=LFEL(I)
23300 NEXT I
23400 LSK=255/(LMAX-LMIN)
23500 FOR I=AF TO ED
23600 LFEM(I)=(LFEL(I)-LMIN)*LSK
23700 NEXT I
23800 CLS
23900 LOCATE 5:PRINT"Filename ";FS
24000 LINE (200,50)-(STA+200-AF,305),1,B
24100 LINE (GR1G,50)-(GR1G,305),1
24200 LINE (GR2G,50)-(GR2G,305),1
24300 FOR I=AF TO STA
24400 PSET (200-AF+I,305-LFEM(I))
24500 NEXT I
24600 REG=STA-1+200-AF:PUT (REG,50),A%:STAA=STA
24610 REGS=INKEY$:IF REGS="" THEN 24610
24620 IF REGS="-" THEN PUT (REG,50),A%:REG=REG-1:PUT (REG,50),A%:GOTO 24610
24630 IF REGS="+" THEN PUT (REG,50),A%:REG=REG+1:PUT (REG,50),A%:GOTO 24610
24640 IF REGS=CHR$(13) THEN STA=REG-200+AF
24650 RETURN
25000 REM a10; regression *****
25100 NPTS=STA-AF+1
25200 QSUM=0:QSUMX=0:QSUMY=0:QSUMX2=0:QSUMXY=0:QSUMY2=0
25300 FOR I=1 TO NPTS
25400 QX1=I:QX1=INT(QX1*1E+07+.5)/1E+07
25500 QY1=LFEL(I+AF-1):QY1=INT(QY1*1E+07+.5)/1E+07
25600 QE1=FEM(I+AF-1):QE1=INT(QE1*1E+07+.5)/1E+07
25650 QE2=(LOG(QE1+SQR(QE1))-LOG(QE1)):QE3=QE2*QE2:QWEIGHT=1/QE3
25700 QSUM=QSUM+QWEIGHT
25800 QSUMX=QSUMX+QWEIGHT*QX1
25900 QSUMY=QSUMY+QWEIGHT*QY1
26000 QSUMX2=QSUMX2+QWEIGHT*QX1*QX1
26100 QSUMXY=QSUMXY+QWEIGHT*QX1*QY1
26200 QSUMY2=QSUMY2+QWEIGHT*QY1*QY1
26300 NEXT I

```

```

26400 QDELTA=QSUM*QSUMX2-QSUMX*QSUMX
26500 QA=(QSUMX2*QSUMY-QSUMX*QSUMXY)/QDELTA
26600 QB=(QSUM*QSUMXY-QSUMX*QSUMY)/QDELTA
26700 QC=NPTS-2:QC=INT(QC*1E+07+.5)/1E+07
26800 QVARNCE=(QSUMY2-QA*QA*QSUM+QB*QB*QSUMX2-2*(QA*QSUMY+QB*QSUMXY-QA*QB*QSUMX
)/QC
26900 QSIGMAA=SQR(QVARNCE*QSUMX2/QDELTA)
27000 QSIGMAB=SQR(QVARNCE*QSUM/QDELTA)
27100 QSIGA=SQR(QSUMX2/QDELTA)
27200 QSIGB=SQR(QSUM/QDELTA)
27300 QR=(QSUM*QSUMXY-QSUMX*QSUMY)/(SQR(QDELTA*(QSUM*QSUMY2-QSUMY*QSUMY)))
27400 RETURN
28000 REM a11; regression zeigen *****
28100 A=QA:B=QB:SIGMAB=QSIGMAB:SIGB=QSIGB:R=QR
28200 FOR I=1 TO 452
28300 LFER(I+AF-1)=A+B*I
28400 NEXT I
28500 FOR I=AF TO STAA
28600 LFES(I)=(LFER(I)-LMIN)*LSK
28700 NEXT I
28800 FOR I=AF TO STAA
28900 LINE (200-I-AF,305-LFES(I))-(201+I-AF,305-LFES(I+1)),1
29000 NEXT I
29100 LOCATE 10:PRINT"B= ";B
29200 LOCATE 12:PRINT"SB(s)= ";SIGB
29300 LOCATE 14:PRINT"SB(r)= ";SIGMAB
29400 LOCATE 16:PRINT"R= ";R
29450 LOCATE 18:PRINT"R2= ";R*R
29500 LOCATE 20:PRINT"Taste drücken"
29600 IS=INKEY$:IF IS="" THEN 29600
29700 RETURN
30000 REM a12; anpassung zeigen und plotten *****
30100 CLS:LOCATE 5:PRINT"Filename ";FS
30200 LINE (200,50)-(650,305),1,B
30300 FOR I=AF TO ED
30400 PSET (I+200-AF,305-FEL(I))
30500 FEL(I)=EXP(LFER(I))+GRU
30600 NEXT I
30700 FOR I=AF TO ED
30800 LINE (200+I-AF,305-FEL(I))-(201+I-AF,305-FEL(I+1)),1
30900 NEXT I
31000 LOCATE 7:INPUT"Timebase in kHz ";TB
31100 TAUC=2/(ABS(B*1000/2.4414063#))*100/TB
31200 IS1=ABS(SIGB/B)*TAUC
31300 IS2=ABS(SIGMAB/B)*TAUC
31350 LOCATE 9:PRINT"TAUC/ms=";TAUC
31400 LOCATE 11:PRINT"SIG1/ms=";IS1
31500 LOCATE 13:PRINT"SIG2/ms=";IS2
31600 LPRINT"PD"
31700 FOR I=AF TO ED
31800 LPRINT"PA ";I-AF;" ";FEL(I)
31900 NEXT I
32000 LPRINT"PU":LPRINT"PA 300,210"
32100 TAUC$="TAUC/ms="+STR$(TAUC):IS1$="SIG1/ms="+STR$(IS1):IS2$="SIG2/ms="+STR$(IS2)
32200 LPRINT"PD":LPRINT"LB"TAUC$:CHR$(3):LPRINT"PU"
32300 LPRINT"PA 300,200":LPRINT"PD"
32350 LPRINT"LB"IS1$:CHR$(3):LPRINT"PU"
32400 LPRINT"PA 300,190":LPRINT"PD"
32500 LPRINT"LB"IS2$:CHR$(3):LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,255"
32600 RETURN

```

```

35000 REM a13; regression plotten *****
35100 LOCATE 19:PRINT"Blatt wenden und"
35200 LOCATE 20:PRINT"Taste drücken"
35300 TS=INKEY$:IF TS="" THEN 35300
35400 LPRINT"SP1":LPRINT"PA 0,0"
35500 LPRINT"PD":LPRINT"PA 0,255"
35600 LPRINT"PA ";STAA-AF;"",255"
35700 LPRINT"PA ";STAA-AF;"",0":LPRINT"PA 0,0"
35800 LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,255":LPRINT"PD"
35900 FOR I=AF TO STAA
36000 LPRINT"PA ";I-AF;"",":LFEM(I)
36100 NEXT I
36200 LPRINT"PU"
36300 LPRINT"PA ";GR1G-200;"",255":LPRINT"PD"
36400 LPRINT"PA ";GR1G-200;"",0":LPRINT"PU"
36500 LPRINT"PA ";GR2G-200;"",255":LPRINT"PD"
36600 LPRINT"PA ";GR2G-200;"",0":LPRINT"PU"
36700 LPRINT"PA 300,240":LPRINT"PD"
36800 LPRINT"LB"FF$;CHR$(3):LPRINT"PU"
36900 LPRINT"PA 300,230":LPRINT"PD"
37000 B$="b="+STR$(B)
37100 LPRINT"LB"B$;CHR$(3):LPRINT"PU"
37200 LPRINT"PA 300,220":LPRINT"PD"
37300 S1$="sig1="+STR$(SIGB)
37400 LPRINT"LB"S1$;CHR$(3):LPRINT"PU"
37500 LPRINT"PA 300,210":LPRINT"PD"
37600 S2$="sig2="+STR$(SIGMAB)
37700 LPRINT"LB"S2$;CHR$(3):LPRINT"PU"
37800 LPRINT"PA 300,200":LPRINT"PD"
37900 R$="r="+STR$(R)
38000 LPRINT"LB"R$;CHR$(3):LPRINT"PU"
38100 LPRINT"PA 300,190":LPRINT"PD"
38200 R2=R*R:R2$="r2="+STR$(R2)
38300 LPRINT"LB"R2$;CHR$(3):LPRINT"PU"
38400 LPRINT"SP2":LPRINT"PA 0,255":LPRINT"PD"
38500 FOR I=AF TO STAA
38600 LPRINT"PA ";I-AF;"",":LFES(I)
38700 NEXT I
38800 LPRINT"PU":LPRINT"PA ";STAA-AF;"",255"
38900 LPRINT"PD":LPRINT"PA ";STAA-AF;"",0"
39000 LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,255"
39100 RETURN
40000 REM a14; iteration der grundlinie *****
40100 LOCATE 19:PRINT"Für Iteration "
40200 TS=INKEY$:IF TS="" THEN 40200
40300 CLS:PRINT"Steigung"TAB(35)"Varianz"
40400 PRINT"-----":P
PRINT
40500 PRINT QB TAB(35) QUARNCE
40600 OPEN "LPI2:" AS #2
40610 PRINT#2,"Filename=";F$:PRINT#2,CHR$(13)
40700 PRINT#2,"Steigung"TAB(30)"Varianz"TAB(60)"Grundlinie"
40800 PRINT#2,"-----"
PRINT#2,"
40900 PRINT#2,"Delta%Steigung"TAB(30)"Delta%Varianz"TAB(60)"Tastweite":PRINT#2,CHR$(13)
41000 PRINT#2,QB TAB(30) QUARNCE TAB(60) GRU
41100 PRINT#2,"-----"
PRINT#2,"
41200 PRINT#2,QDB TAB(30) QDUARNCE TAB(60) TASI:PRINT#2,CHR$(13):CLOSE#2

```

```

41300 TAST=AB/2:QDMIN=.0000001
41400 TS=INKEY$
41500 INDEX=0:QSUM=0:QSUMX=0:QSUMX2=0:QSUMXY=0:QSUMY=0:QSUMY2=0
41600 GRU=GRU+TAST:QAA=QA:QAB=QB:QAVARNC=QVARNC
41700 FOR I=AF TO (AF+NPIS)
41800 FEM(I)=FEL(I)-GRU
41900 IF FEM(I)<=0 THEN INDEX=INDEX+1:GOTO 43000
42000 LFEL(I)=LOG(FEM(I))
42100 QX1=I-AF+1:QX1=INT(QX1*1E+07+.5)/1E+07
42200 QY1=LFEL(I):QY1=INT(QY1*1E+07+.5)/1E+07
42300 QE1=FEM(I+AF-1):QE1=INT(QE1*1E+07+.5)/1E+07
42350 QE2=(LOG(QE1+SQR(QE1))-LOG(QE1)):QE3=QE2*QE2:QWEIGHT=1/QE3
42400 QSUM=QSUM+QWEIGHT
42500 QSUMX=QSUMX+QWEIGHT*QX1
42600 QSUMY=QSUMY+QWEIGHT*QY1
42700 QSUMX2=QSUMX2+QWEIGHT*QX1*QX1
42800 QSUMXY=QSUMXY+QWEIGHT*QX1*QY1
42900 QSUMY2=QSUMY2+QWEIGHT*QY1*QY1
43000 NEXT I
43100 QDELTA=QSUM*QSUMX2-QSUMX*QSUMX
43200 QA=(QSUMX2*QSUMY-QSUMX*QSUMXY)/QDELTA
43300 QB=(QSUM*QSUMXY-QSUMX*QSUMY)/QDELTA
43400 QC=NPIS-2-INDEX:QC=INT(QC*1E+07+.5)/1E+07
43500 QVARNC=(QSUMY2+QA*QA*QSUM+QB*QB*QSUMX2-2*(QA*QSUMY+QB*QSUMXY-QA*QB*QSUMX))/QC
43600 QSIGMAA=SQR(QVARNC*QSUMX2/QDELTA)
43700 QSIGMAB=SQR(QVARNC*QSUM/QDELTA)
43800 QSIGA=SQR(QSUMX2/QDELTA)
43900 QSIGB=SQR(QSUM/QDELTA)
44000 QR=(QSUM*QSUMXY-QSUMX*QSUMY)/(SQR(QDELTA*(QSUM*QSUMY2-QSUMY*QSUMY)))
44100 PRINT QB TAB(35) QVARNC
44200 OPEN "LPI2:" AS #2
44300 PRINT#2,QB TAB(30) QVARNC TAB(60) GRU
44400 PRINT#2,"-----
-----"
44500 QDB=(QAB-QB)/QB*100:QDVARNC=(QAVARNC-QVARNC)/QVARNC*100
44600 PRINT#2,QDB TAB(30) QDVARNC TAB(60) TAST:PRINT#2,CHR$(13):CLOSE#2
44700 IF ABS(QAVARNC-QVARNC)<QDMIN THEN NR=1:RETURN
44800 IF ABS(TAST)<(AB/50) THEN NR=2:RETURN
44900 IF ABS(QDB)<.1 THEN NR=3:RETURN
45000 IF TS<>" " THEN NR=4:RETURN
45100 IF QVARNC<=QAVARNC THEN GOTO 41400
45200 TAST=-TAST/2:GOTO 41400
50000 REM a15; bestmöglichen fit ausgeben *****
50100 PRINT"bester Fit erreicht":PRINT
50200 PRINT"neues Blatt einlegen und Taste drücken"
50300 OPEN "LPI2:" AS #2
50350 FOR I=1 TO 5:PRINT#2,CHR$(7):NEXT I
50400 PRINT#2,"bester Fit erreicht, Abbruch durch Kriterium Nr. ",NR
50500 PRINT#2,CHR$(13):CLOSE#2
50600 TS=INKEY$:IF TS="" THEN 50600
50700 CLS:A=QA:B=QB:SIGMAB=QSIGMAB:SIGB=QSIGB:R=QR
50800 LOCATE 12,35:PRINT"ich rechne mich heiß"
50900 FOR I=1 TO 452
51000 LFER(I+AF-1)=A+B*I
51100 NEXT I
51200 FOR I=AF TO STAA
51300 LFES(I)=(LFER(I)-LMIN)*LSK
51400 NEXT I

```

```

51500 CLS:LOCATE 2:PRINT"Bestfit"
51600 LOCATE 5:PRINT"Filename ";FS
51700 LINE (200,50)-(650,305),1,B
51800 FOR I=AF TO ED
51900 PSET (I+200-AF,305-FEL(I))
52000 FELD(I)=EXP(LFER(I))+GRU
52100 NEXT I
52200 FOR I=AF TO ED
52300 LINE (200+I-AF,305-FELD(I))-(201+I-AF,305-FELD(I+1)),1
52400 NEXT I
52500 LINE (200,305-GRU)-(650,305-GRU),1
52600 TAUC=2/(ABS(B*1000/2.4414063#))*100/TB
52700 TS1=ABS(SIGB/B)*TAUC
52800 TS2=ABS(SIGMAB/B)*TAUC
52900 LOCATE 9:PRINT"TAUC/ms=";TAUC
53000 LOCATE 11:PRINT"SIG1/ms=";TS1
53100 LOCATE 13:PRINT"SIG2/ms=";TS2
53200 LPRINT"ln;"
53300 LPRINT"sc 0,450,0,255;":REM plotterskala setzen
53400 LPRINT"sp1"
53500 LPRINT"pa 0,0;":LPRINT"pd;"
53600 XMIN=0:XMAX=450:YMIN=0:YMAX=255:REM rahmen zeichnen
53700 LPRINT"pa ";XMAX;",";YMIN;","
53800 LPRINT"pa ";XMAX;",";YMAX;","
53900 LPRINT"pa ";XMIN;",";YMAX;","
54000 LPRINT"pa ";XMIN;",";YMIN;":LPRINT"pu;"
54100 RESTORE:REM achsen beschriften
54200 DATA 2,224,2,192,2,160,2,128,2,96,2,64,2,32
54300 DATA 448,32,448,64,448,96,448,128,448,160,448,192,448,224
54400 DATA 45,1,90,1,135,1,180,1,225,1,270,1,315,1,360,1,405,1
54500 DATA 45,254,90,254,135,254,180,254,225,254,270,254,315,254,360,254,405,254

54600 FOR I=1 TO 14
54700 READ X,Y
54800 LPRINT"pu"
54900 LPRINT"pa ";X;",";Y
55000 LPRINT"pd"
55100 LPRINT"yt"
55200 NEXT I
55300 FOR I=1 TO 18
55400 READ X,Y
55500 LPRINT"pu"
55600 LPRINT"pa ";X;",";Y
55700 LPRINT"pd"
55800 LPRINT"xt"
55900 NEXT I
56000 LPRINT"pu":LPRINT"pa 0,255"
56100 LPRINT"pd"
56200 FOR I=AF TO ED
56300 LPRINT"pa ";I-AF;",";FEL(I)
56400 NEXT I
56410 LPRINT"PU":LPRINT"SP2":LPRINT"PA 0,;GRU:LPRINT"PD"
56420 LPRINT"PA 451,;GRU
56500 LPRINT"PU":LPRINT"PA 300,230":FITS="Bestfit"
56600 LPRINT"PD":LPRINT"LB"FIT$;CHR$(3)
56700 LPRINT"pu;":LPRINT"pa 300,220"
56800 LPRINT"pd;":LPRINT"lb"FF$;CHR$(3)
56900 LPRINT"pu;":LPRINT"pa 0,255;";
57000 LPRINT"PD"
57100 FOR I=AF TO ED
57200 LPRINT"PA ";I-AF;",";FELD(I)
57300 NEXT I
57400 LPRINT"PU":LPRINT"PA 300,210"

```

```

57500 TAUC$="TAUC/ms="+STR$(TAUC):TS1$="SIG1/ms="+STR$(TS1) TS2$="SIG2/ms="+STR$(TS2)
57600 LPRINT"PD":LPRINT"LB"TAUC$;CHR$(3):LPRINT"PU"
57700 LPRINT"PA 300,200":LPRINT"PD"
57800 LPRINT"LB"TS1$;CHR$(3):LPRINT"PU"
57900 LPRINT"PA 300,190":LPRINT"PD"
58000 LPRINT"LB"TS2$;CHR$(3):LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,255"
58100 LOCATE 19:PRINT"Blatt wenden und"
58200 LOCATE 20:PRINT"Taste drücken"
58300 TS=INKEY$:IF TS="" THEN 58300
58400 LPRINT"SP1":LPRINT"PA 0,0"
58500 LPRINT"PD":LPRINT"PA 0,255"
58600 LPRINT"PA ";STAA-AF;",";255"
58700 LPRINT"PA ";STAA-AF;",";0":LPRINT"PA 0,0"
58800 LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,255":LPRINT"PD"
58900 FOR I=AF TO STAA
59000 LPRINT"PA ";I-AF;",";LFEM(I)
59100 NEXT I
59200 LPRINT"PU"
59300 LPRINT"PA 300,250":LPRINT"PD":LPRINT"LB"FIT$;CHR$(3):LPRINT"PU"
59400 LPRINT"PA 300,240":LPRINT"PD"
59500 LPRINT"LB"FF$;CHR$(3):LPRINT"PU"
59600 LPRINT"PA 300,230":LPRINT"PD"
59700 B$="b="+STR$(B)
59800 LPRINT"LB"B$;CHR$(3):LPRINT"PU"
59900 LPRINT"PA 300,220":LPRINT"PD"
60000 S1$="sig1="+STR$(SIGB)
60100 LPRINT"LB"S1$;CHR$(3):LPRINT"PU"
60200 LPRINT"PA 300,210":LPRINT"PD"
60300 S2$="sig2="+STR$(SIGMAB)
60400 LPRINT"LB"S2$;CHR$(3):LPRINT"PU"
60500 LPRINT"PA 300,200":LPRINT"PD"
60600 R$="r="+STR$(R)
60700 LPRINT"LB"R$;CHR$(3):LPRINT"PU"
60800 LPRINT"PA 300,190":LPRINT"PD"
60900 R2=R*R:R2$="r2="+STR$(R2)
61000 LPRINT"LB"R2$;CHR$(3):LPRINT"PU"
61100 LPRINT"SP2":LPRINT"PA 0,255":LPRINT"PD"
61200 FOR I=AF TO STAA
61300 LPRINT"PA ";I-AF;",";LFES(I)
61400 NEXT I
61500 LPRINT"PU":LPRINT"PA 0,255"
61600 RETURN

```

- 3) Beispielausdruck eines Iterationslaufs zur automatischen, optimalen Untergrundanpassung. Nähere Erläuterungen siehe Text Kapitel 2.8.

Filename= so2485

Steigung	Varianz	Grundlinie
Delta%Steigung	Delta%Varianz	Tastweite
-3.2756724305334230-02	.1858278699506611	42.08365
0	0	0
-3.6553532756601740-02	.3110213045584249	47.40656
-10.38698086050735	-40.25233408965932	5.322909
-3.4645522434873660-02	.1516181355173325	44.7451
5.507234954573841	105.1346321448927	-2.661455
-3.2947960566934120-02	.1080375711811407	42.08365
5.152251728976884	40.33834143042946	-2.661455
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.
-3.0377472617510060-02	.1008630663473457	37.09343
-.4932435434327507	-2.03389105226442	.3326819
-.0303023251234202	9.9814064538272430-02	36.92709
.2479925015119416	1.050955908794864	-.1663409

bester Fit erreicht, Abbruch durch Kriterium Nr. 2



Bei Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider möchte ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und seine stets gewährte Unterstützung bei der Bewältigung aller anfallenden Probleme bedanken.

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich für sein gezeigtes Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Den Meistern der Zentralwerkstätten und ihren Mitarbeitern gilt mein Dank für die schnelle und fachmännische Anfertigung der zum Aufbau der Apparatur notwendigen Teile.

Bei Herrn R. Renzewitz und Herrn D. Rösener bedanke ich mich für ihre Hilfestellung bei der Lösung zahlreicher technischer Probleme.

Frau D. Wielebinski danke ich für die zeitweise Überlassung eines Iwatsu Signalanalysators.

Bei meinen Freunden Bärbel, Beate, Mike, Raimund, Ute und Wu möchte ich mich für ihre Unterstützung bedanken, die jeder auf ihre Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin danke ich allen Abteilungsangehörigen, deren Hilfe ich in Anspruch nehmen konnte.

Der DFVLR danke ich für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln.

Tabellarischer Lebenslauf

Name : Jürgen Quednau
geboren am : 19.12.1955
in : Remscheid
Familienstand : ledig
Eltern : Willi Quednau
Elfriede Quednau, geb. Jansen

Ausbildung

1962-1966 : Volksschule in Remscheid
1966-1974 : "Leibniz-Gymnasium" in Remscheid
6.6.1974 : Abitur
1974-1980 : Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum
12.10.1976 : Vordiplomprüfung
18.3.1980 : Diplomprüfung
1979-1980 : Diplomarbeit mit dem Titel: "Smektische Flüssig-
: kristalle bei hohen Drücken"
seit Juni 1980 : Doktorarbeit

